



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202000626 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：107123568

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 06 日

(51) Int. Cl. : C04B24/00 (2006.01)

C04B24/12 (2006.01)

C04B103/60 (2006.01)

(30) 優先權：2018/06/21 日本

PCT/JP2018/023609

(71) 申請人：日商竹本油脂股份有限公司 (日本) TAKEMOTO YUSHI KABUSHIKI KAISHA
(JP)

日本

(72) 發明人：菅沼勇輝 SUGANUMA, YUKI (JP)；大石卓哉 OISHI, TAKUYA (JP)

(74) 代理人：潘海濤；袁鐵生；劉偉隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 23 頁

(54) 名稱

水硬性組合物用添加劑

(57) 摘要

提供一種水硬性組合物用添加劑，其構成成分為：包含至少一種以上之脂肪醇磷酸酯之第一成分，以及以包含有機胺之第二成分所中和之脂肪醇磷酸酯之有機胺鹽。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

水硬性組合物用添加劑

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種水硬性組合物用添加物。特別係關於一種水硬性組合物用添加劑，其本身作為水溶液之穩定性高，且與既有之水硬性組合物用添加劑之相溶性優異，並可提升由水硬性組合物所得混凝土硬化體等之抗凍融性。

【先前技術】

【0002】 近年來，大多要求自水硬性組合物所得到的硬化體，像是混凝土硬化體需具有高耐久性。已知有「抗凍融性」為顯示該高耐久性的指標之一。因此，以謀求提高混凝土硬化體的抗凍融性為其目的，製造了在混凝土硬化體內部混入細微氣泡而形成的AE混凝土。但是，隨著混凝土硬化體中所使用的各種材料或者各種材料的混合比例等各種條件的不同，即使是AE混凝土有時也會無法具有充分的抗凍融性。因此，會因應製造條件進行空氣量的增加或配方的修改等各種調整作業。

【0003】 例如，在製造AE混凝土的過程中，使用添加劑以調整空氣量。此時，因應所使用的添加劑的種類，所得到的混凝土硬化體的抗凍融性個別不同。在此，作為抗凍融性優異之添加劑，已提出將磷酸酯類添加劑作為AE調整劑使用之方法（參考專利文獻1~3）。

先前技術文獻

【0004】 專利文獻

專利文獻 1：日本發明公開昭 61-048480 號公報

專利文獻 2：日本發明公開 2010-100478 號公報

專利文獻 3：日本發明公開 2010-285291 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

【0005】 然而，上述專利文獻 1~3 所示之磷酸酯類添加劑，與水及既有之水硬性組合物用添加劑的相溶性不良，結果，依舊產生混凝土硬化體等之抗凍融性不充分等問題。

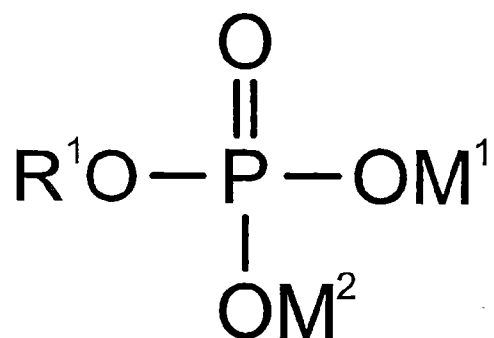
【0006】 鑒於上述實情，本發明之水硬性組合物用添加劑，以提供一種本身作為水溶液之穩定性高，且與既有之水硬性組合物用添加劑的相溶性優異，並且所得之混凝土硬化體等可表現良好抗凍融性數值之水硬性組合物用添加劑為課題。

用以解決課題之手段

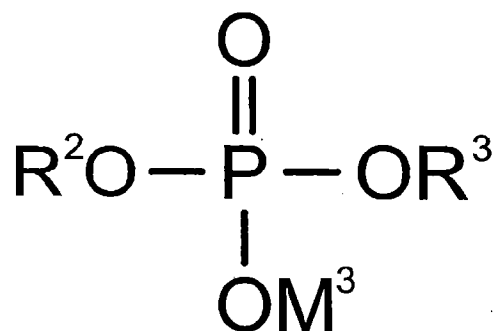
【0007】 本發明者等為解決上述課題，經潛心研究結果，發現特佳為含有特定脂肪醇磷酸酯及特定有機胺之水硬性組合物用添加劑。

【0008】 也就是說，本發明係關於一種水硬性組合物用添加劑，其構成成分為：包含至少一種以上之分別由以下化學式 1、化學式 2 及化學式 3 所示之脂肪醇磷酸酯之第一成分；以及，以包含由以下化學式 4 所示之有機胺之第二成分所中和之脂肪醇磷酸酯之有機胺鹽。

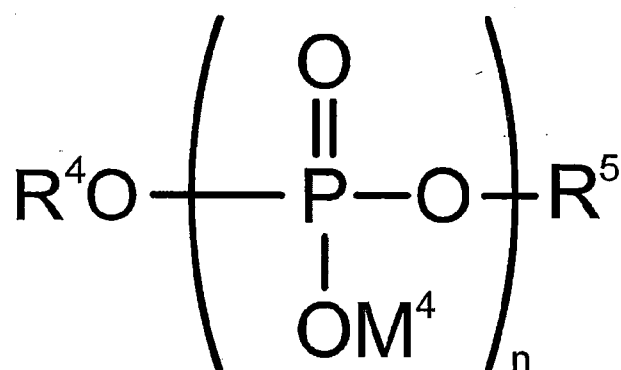
【0009】 化學式 1



【0010】 化學式 2

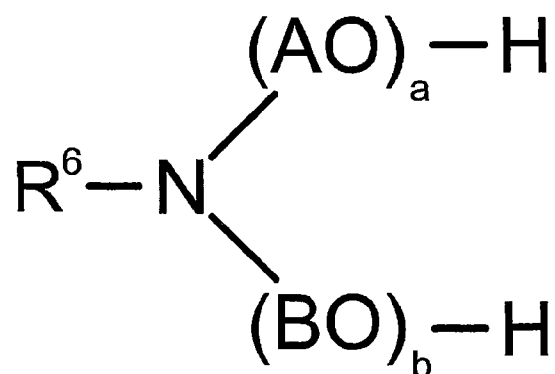


【0011】 化學式 3



【0012】 唯，在上述化學式 1～化學式 3 當中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 表示碳數為 6～24 之脂肪族醇在去除氫氧基後之殘基或以每莫耳之碳數為 6～24 之脂肪族醇，附加總計 1～10 莫耳之環氧乙烷及／或環氧丙烷之比例後，再去除氫氧基後之殘基； n 表示 2 或 3 之整數； $\text{M}^1 \sim \text{M}^4$ 表示氫、鹼金屬及鹼土族金屬，且， $\text{M}^1 \sim \text{M}^4$ 之至少一個，表示為含鹼金屬或鹼土族金屬者。

【0013】 化學式 4



【0014】 唯，於上述化學式 4 中， R^6 表示碳數為 1~30 之烷基及／或碳數為 2~30 之烯基，AO、BO 各表氧伸烷基， a 、 b 為 0 以上之整數，且，滿足 $a+b \leq 100$ 之條件。

【0015】 在此，如前所述，於上述化學式 1 當中， R^1 表示碳數為 6~24 之脂肪族醇在去除氫氧基後之殘基或以每莫耳之碳數為 6~24 之脂肪族醇，附加總計 1~10 莫耳之環氧乙烷及／或環氧丙烷之比例後，再去除氫氧基後之殘基。

【0016】 作為此般 R^1 ，例如可列舉：1) 己醇、庚醇、辛醇、2-乙-己醇、壬醇、癸醇、2-丙-庚醇、十一醇、十二醇、2-丁-辛醇、十三醇、十四醇、十六醇、十八醇、異十八醇、油醇、二十醇、二十二醇、二十四醇等碳數為 6~24 之脂肪族醇在去除氫氧基後之殘基；2) 己醇、庚醇、辛醇、2-乙-己醇、壬醇、癸醇、2-丙-庚醇、十一醇、十二醇、2-丁-辛醇、十三醇、十四醇、十六醇、十八醇、異十八醇、油醇、二十醇、二十二醇、二十四醇等以每莫耳之碳數為 6~24 之脂肪族醇，附加總計 1~10 莫耳之環氧乙烷及／或環氧丙烷之比例後，再去除氫氧基後之殘基。其中作為 R^1 ，較佳為辛醇、2-乙-己醇、壬醇、十二醇、2-丁-辛醇、十三醇、十四醇、十六醇、十八醇、異十八醇、油醇等碳數為 8~22 之脂肪族醇在去除氫氧基後之殘

基。

【0017】 作為化學式 1 所示脂肪醇磷酸酯，可列舉：磷酸單己酯、磷酸單辛酯、單 2-乙-磷酸己酯、磷酸單壬酯、磷酸單癸酯、磷酸單十二酯、單 2-丁-磷酸辛酯、磷酸單十三酯、磷酸單十四酯、磷酸單十六酯、磷酸單十八酯、磷酸單異十八酯、磷酸單油酯等。

【0018】 於化學式 2 中， R^2 、 R^3 與化學式 1 中之 R^1 描述者相同。因此，以下省略詳細說明。

【0019】 作為化學式 2 所示脂肪醇磷酸酯，例如可列舉：二磷酸辛酯、二 2-乙-己磷酸酯、二壬磷酸酯、二癸磷酸酯、二十二磷酸酯、二 2-丁-磷酸辛酯、二十三磷酸酯、二十四磷酸酯、二十六磷酸酯、二十八磷酸酯、二異十八磷酸酯、二油磷酸酯、二癸油磷酸酯等。

【0020】 於化學式 3 中， R^4 、 R^5 與化學式 1 中之 R^1 描述者相同。因此，以下省略詳細說明。此外， n 為 2 或 3 之整數。

【0021】 作為化學式 3 所示脂肪醇磷酸酯，可列舉：焦磷酸單辛酯、焦磷酸二辛酯、單-2-乙基己基焦磷酸鹽、二-2-乙基-己基焦磷酸鹽、單壬基焦磷酸鹽、二壬基焦磷酸鹽、單十二烷基焦磷酸鹽、二十二烷基焦磷酸鹽、單油基焦磷酸鹽、二油基焦磷酸鹽、十二烷基油基焦磷酸鹽、二油基多磷酸鹽等。

【0022】 於化學式 4 中， R^6 係碳數為 1~30 之烷基及／或碳數為 2~30 之烯基。作為此般 R^6 ，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、十九基、二十基、二十一基、二十二基、

二十三基、二十四基、十八碳烯基、十八碳二烯基等。 R^6 亦可為自牛脂胺、氫化牛脂胺、椰子油胺、棕櫚油胺或大豆油胺等胺中除去氨基而獲得的基團。

【0023】 R^6 亦可由直鏈或分支鏈之任一構造所構成。 R^6 之碳數為 1~30，唯最佳為 6~22。若 R^6 之碳數超過 30，將增加有機胺之疏水性。

【0024】 於化學式 4 中，AO、BO 為碳數為 2~4 之氧化烯基，唯較佳為氧化乙烯基或氧化丙烯基，尤佳為氧化乙烯。 a 、 b 表示氧伸烷基之附加莫耳數。

【0025】 於化學式 4 中， a 、 b 為 0 以上之整數，且為滿足 $a+b \leq 100$ 之整數。較佳為滿足 $1 \leq a+b \leq 50$ 之整數，尤佳為滿足 $2 \leq a+b \leq 50$ 之整數，特佳為滿足 $2 \leq a+b \leq 35$ 之整數，最佳為滿足 $3 \leq a+b \leq 35$ 之整數。

【0026】 並且，於第一成分之脂肪醇磷酸酯中，上述化學式 1~化學式 3 中之 $R^1 \sim R^5$ 亦可為碳數為 8~22 之烷基及／或烯基。

【0027】 另外，於第二成分之有機胺中，上述化學式 4 中之 R^6 亦可為碳數為 6~22 之烷基及／或烯基。

【0028】 此外，第一成分之脂肪醇磷酸酯之酸價無特殊限制，唯例如可為 0.1~500mg/g 之範圍內。其中較佳為 40~400mg/g、尤佳為 100~250mg/g 之範圍內。

【0029】 在此，酸價，例如係將異丙醇及二甲苯／異丙醇（容量比 1／1）之混合液、溶解於水等溶劑之試劑以及 0.1N 氫氧化鉀及乙二醇／異丙醇（容量比 1／1）之混合溶液，以電位滴定儀進行電位滴定，測量滴定終點（ml），將試劑 1g 中所含磷酸酯之酸性基中和時所需之氫氧化鉀的

mg 數透過以下算式 1 所計算出的值。

【0030】 算式 1

$$\text{酸價(KOH mg/g)} = (A1 \times f1 \times 5.61) / W1$$

【0031】 上述算式 1 中，

A1：滴定量 (ml)

f1：0.1N 氫氧化鉀溶液的滴 定 度

W1：試劑量 (g)

【0032】 此外，第二成分之有機胺之胺價無特殊限制，唯，例如可為 20~200mg/g 之範圍內。其中較佳可為 30~150mg/g 之範圍內，尤佳可為 50~100mg/g 之範圍內。

【0033】 胺價，例如為將異丙醇、二甲苯／異丙醇（容量比 1／1）之混合液、溶解於水等溶劑之試劑以及 0.1N 鹽酸及乙二醇／異丙醇（容量比 1／1）之混合溶液，以電位滴定儀進行電位滴定，測量滴定終點 (ml)，試劑 1g 中所含有機胺之胺基中和時所需之鹽酸與等量之氫氧化鉀的 mg 數透過以下算式 2 所計算出的值。

【0034】 算式 2

$$\text{胺價(KOH mg/g)} = (A2 \times f2 \times 5.61) / W2$$

【0035】 於上述算式 2 中，

A2：滴定量 (ml)

f2：0.1N 氫氧化鉀溶液的滴 定 度

W2：試劑量 (g)

【0036】 並且，將第二成分之胺價以第一成分之酸價除之，再乘以

100 之值（以下稱「胺價／酸價 $\times 100$ 」）可為 10～300 之範圍。其中較佳可為 30～250 之範圍，尤佳可為 50～150 之範圍。

【0037】 構成本發明之水硬性組合物用添加劑之脂肪醇磷酸酯之有機胺鹽，係將碳數為 6～24 之脂肪族醇或將每莫耳之碳數為 6～24 之脂肪族醇附加總計 1～10 莫耳環氧乙烷及／或環氧丙烷之比例，加上例如五氧化二磷進行反應獲得脂肪醇磷酸酯後，再將此般脂肪醇磷酸酯以氫氧化鉀等鹼性成分及化學式 4 所示有機胺中和所得之。該脂肪醇磷酸酯，一般會形成化學式 1 所示脂肪醇磷酸酯與化學式 2 所示脂肪醇磷酸酯之混合物，唯某些情況下會形成更含有化學式 3 所示脂肪醇磷酸酯之混合物。

【0038】 本發明之水硬性組合物用添加劑係用於土木、建築、二次製品等，為含水硬性膠合劑之水硬性組合物。作為此般水硬性組合物，可列舉：水泥漿（paste）、水泥砂漿（mortar）、混凝土等。

【0039】 本發明之水硬性組合物用添加劑可與既有之水硬性組合物用添加劑合併使用。作為此般水硬性組合物用添加劑，可列舉：AE 減水劑、高性能 AE 減水劑、作為含氣量調整劑之 AE 劑、消泡劑、收縮抑制劑、增黏劑、硬化加速劑等。

【0040】 作為用於調製本發明之水硬性組合物用添加劑之使用對象—水硬性組合物之水硬性膠合劑，可列舉：普通卜特蘭水泥、早強卜特蘭水泥、中庸熱水泥等各種卜特蘭水泥；以及高爐水泥、飛灰水泥、矽灰水泥等各種混合水泥。此外，亦可將高爐爐渣細粉、飛灰、矽灰等各種混和材與前述所示之各種水泥合併使用。

【0041】 此外，若調製水硬性組合物之過程中使用粒料時，粒料可列

舉細粒料與粗粒料。作為細粒料，可列舉河砂、山砂、海砂、碎砂、爐碴細粒料等；作為粗粒料，可列舉河礫、碎石、輕量粒料等。

【0042】 另外，水硬性組合物之水膠比通常為 70%以下，較佳為 20~60%，尤佳為 30~55%，特佳為 35~55%。一般而言，水膠比愈大，水硬性組合物之抗凍融性愈低，一旦高於 70%，多數情況下會無法獲得抗凍融性。

發明之效果

【0043】 藉由本發明，可獲如下效果：本身作為水溶液之穩定性高，且與既有之水硬性組合物用添加劑的相溶性亦高，使所得之混凝土硬化體具備優異之抗凍融性。

【實施方式】

【0044】 以下，為更具體說明本發明之架構及效果而列舉實施例，唯本發明不限於諸等實施例。另，以下實施例及比較例當中，若無特別記載，“份” 係表示質量份、“%” 係表示質量%。

【0045】 1.聚羧酸類減水劑之合成

將離子交換水 244.3 份，及聚（平均附加莫耳數為 53 莫耳）乙二醇單（3-甲基-3-丁烯基）醚 368.3 份加入反應容器，並將反應容器內氣體以氮氣取代後，攪拌並慢慢加溫。將反應系統溫度以溫水浴保持 70℃，再用 3 小時時間滴入 3.5%過氧化氫水溶液 23.5 份，與此同時，用 3 小時時間滴入離子交換水 117.5 份、溶解丙烯酸 23.5 份之水溶液，與此同時，用 4 小時時間滴入離子交換水 15.0 份、溶解 L-抗壞血酸 1.9g 與 3-巰基丙酸 1.9g 之水溶液使其反應。最後將所得之共聚物加入 30%氫氧化鈉水溶液 45.5 份、離

子交換水，獲得 40% 水溶性乙烯基共聚物水溶液（減水劑 B 液）。分析該水溶性乙烯基共聚物時，測得其質量平均分子量為 45000。另，共聚物之重量平均分子量係透過凝膠滲透層析術進行測量。

【0046】 2. 測量條件

裝置：Shodex GPC-101（昭和電工製）

管柱：OHpak SB-G + SB-806M HQ + SB-806M HQ（昭和電工製）

偵測器：差示折光儀（RI）

溶析液：50MM 硝酸鈉水溶液

流量：0.7ml／分

試劑濃度：試劑濃度為 0.5 質量%之溶析液溶液

標準物質：PEG / PEO（Agilent Technologies 製）

【0047】 3. 實施例 1（AE-1）（調製脂肪醇磷酸酯之有機胺鹽等）

於反應容器內加入 1-辛醇 41.6 份，於 120℃、0.05MPa 之條件下經 2 小時脫水處理後，使其恢復正常大氣壓，於 60±5℃環境下，用 0.5 小時時間投入五氧化二磷 18.1 份並持續攪拌。於 80℃環境下熟成 3 小時後，投入離子交換水 1.2 份再熟成 0.5 小時。接著在 50℃環境下滴入 48% 氫氧化鉀水溶液 18.8 份進行中和反應。以電位滴定測量酸價之結果為 222mg/g。接著在 50℃環境下滴入十二胺-聚氧化乙烯 20 莫耳加成物(胺價 55mg/g)182.4 質量份進行中和反應，加入離子交換水，調製成 25% 水硬性組合物用添加劑水溶液（實施例（AE-1））。

【0048】 4. 實施例 2～17（（AE-2～AE-17）及比較例 1（RAE-1）、比較例 2（RAE-2）

與上述實施例 1 同樣，調製實施例 2~17（（AE-2）~（AE-17））及比較例 1（RAE-1）、比較例 2（RAE-2）的 25%水硬性組合物用添加劑水溶液。

【0049】 5.比較例 3（RAE-3）

於反應容器內加入 135.8 質量份 1-辛醇，於 120℃、0.05MPa 之條件下經 2 小時脫水處理後，使其恢復正常大氣壓，於 60±5℃環境下，用 0.5 小時時間投入五氧化二磷 59.1 份並持續攪拌。於 80℃環境下熟成 3 小時後，投入離子交換水 4.1 份再熟成 0.5 小時。接著在 50℃環境下滴入 48%氫氧化鉀水溶液 153.4 份進行中和反應後，加入離子交換水，調製成 25%水硬性組合物用添加劑水溶液（比較例 3（RAE-3））。

【0050】 6.比較例 4（RAE-4）、比較例（RAE-5）

與比較例 3（RAE-3）同樣，分別調製比較例 4（RAE-4）及比較例 5（RAE-5）各 25%水溶液。

【0051】 7.比較例 6（RAE-6）

於反應容器內加入離子交換水 701.7 份、48%氫氧化鉀水溶液 76.3 份後，加溫至 90℃。此時添加松香（和光純藥製）222.0 份並同時攪拌。添加後，進行 1 小時的熟成，調製成 25%松香鉀鹽水溶液（Rosin K）。

【0052】 將以上第 1.~6.項調製之各例脂肪醇磷酸酯之有機胺鹽等內容彙整如以下表 1 所示。此外，P 核積分比率，係於脂肪醇磷酸酯之有機胺鹽等加入過量 KOH 使其 pH 值處於 12 以上之條件下，再使用 ^{31}P -NMR（VALIAN 公司製，商品名稱為 MERCURY plus NMR Spectrometer System, 300 MHz）時的測量值，透過以下算式 3~算式 5 所計算。溶媒係使用重水

／四氫呋喃＝8／2（體積比）之混合溶媒。

【0053】 表 1

分類	種類	第一成分				R6	第二成分			胺價 ／ 酸價 ×10 0 (%)
		中和前之第一成分組 合 R1-R5	化1／化2 ／化3 (%)	氫以 外之 M1-M 4 之種 類	酸價 (mg/g)		AO,B O	a+ b	胺價 (mg/g)	
實施例 1	AE-1	C8	68/32/0	K	222	C1 2	EO	20	55	67
實施例 2	AE-2	C8	68/32/0	K	222	C1 2	EO	20	55	100
實施例 3	AE-3	C8	68/32/0	Na	222	C1 2	EO	20	55	67
實施例 4	AE-4	C8	68/32/0	K	222	C1 2	EO	20	55	133
實施例 5	AE-5	C8	68/32/0	K	111	C1 2	EO	10	92	133
實施例 6	AE-6	C8	68/32/0	Na	111	C1 2	EO	20	55	133
實施例 7	AE-7	C12	75/23/2	K	228	C1 2	EO	20	55	83
實施例 8	AE-8	C18	78/20/2	K	234	C1 2	EO	20	55	111
實施例 9	AE-9	C9	69/22/9	K	220	C1 2	EO	10	92	140
實施例 10	AE-10	C8	68/32/0	K	296	C1 8	EO	20	49	125
實施例 11	AE-11	C8	68/32/0	K	222	C8	EO	30	39	142
實施例 12	AE-12	C12	81/19/0	K	179	C1 2	EO	20	55	100
實施例 13	AE-13	C18*	62/38/0	K	66	C1 2	EO	20	55	33
實施例 14	AE-14	C8	68/32/0	K	185	C1 2	EO	4	160	100
實施例 15	AE-15	C18*	62/38/0	K	66	C1 2	EO	20	55	17
實施例 16	AE-16	C8	68/32/0	K	333	C8	EO	4	184	33

實施例 17	AE-17	C8	68/32/0	K	333	C1 2	EO	20	55	28
比較例 1	RAE-1	C12	81/19/0	K	268		三乙醇胺		376	100
比較例 2	RAE-2	C8	68/32/0	-	370	C1 2	-	0	300	100
比較例 3	RAE-3	C8	68/32/0	K	0	-	-	-	-	100
比較例 4	RAE-4	C8	68/32/0	K	74	-	-	-	-	80
比較例 5	RAE-5	C8	68/32/0	Na	0	-	-	-	-	0

【0054】 算式 3

化學式 1 表示的脂肪醇磷酸酯的有機胺鹽等之 P 核積分比率(%) = $\frac{P \text{ 化 } 1}{(P \text{ 化 } 1 + P \text{ 化 } 2 + P \text{ 化 } 3)} \times 100$

【0055】 算式 4

化學式 2 表示的脂肪醇磷酸酯的有機胺鹽等之 P 核積分比率(%) = $\frac{P \text{ 化 } 2}{(P \text{ 化 } 1 + P \text{ 化 } 2 + P \text{ 化 } 3)} \times 100$

【0056】 算式 5

化學式 3 表示的脂肪醇磷酸酯的有機胺鹽等之 P 核積分比率(%) = $\frac{P \text{ 化 } 3}{(P \text{ 化 } 1 + P \text{ 化 } 2 + P \text{ 化 } 3)} \times 100$

【0057】 在此，上述算式 3～算式 5 當中，P 化 1、P 化 2、P 化 3 各表如下：「P 化 1：歸屬於化學式 1 所示脂肪醇磷酸酯之有機胺鹽等之 P 核 NMR 積分值」、「P 化 2：歸屬於化學式 2 所示脂肪醇磷酸酯之有機胺

鹽等之 P 核 NMR 積分值」及「P 化 3：歸屬於化學式 3 所示脂肪醇磷酸酯之有機胺鹽等之 P 核 NMR 積分值」。

【0058】 並且，上述表 1 當中，化 1、化 2、化 3 各表如下：「化 1：自算式 3 所計算出之 P 核積分比率」、「化 2：自算式 4 所計算出之 P 核積分比率」及「化 3：自算式 5 所計算出之 P 核積分比率」。

【0059】 此外，於表 1 之第一成分（脂肪醇磷酸酯）中，C8、C9、C12、C18 各表如下：「C8：辛醇」、「C9：壬醇」、「C12：十二醇」、「C18：油醇（唯，AE-13、AE-15 之 C18 為油醇-聚氧化乙烯 4 莫耳加成物）」；第二成分（有機胺）之 R⁶ 當中，C12、C18、C8 各表如下：「C12：十二基」、「C18：硬脂基」及「C8：辛基」；其他 K、Na、EO 各表如下：「K：鉀鹽」、「Na：鈉鹽」及「EO：氧化乙烯」。

【0060】 10.水硬性組合物用添加劑之水溶液的穩定性及與減水劑（既有之水硬性組合物用添加劑）之相溶性

10-1.水硬性組合物用添加劑之水溶液的穩定性

將表 1 調製成的 25%水硬性組合物用添加劑水溶液震盪混勻後，倒入透明容器內，分別以 5℃、20℃、40℃等條件靜置一週，以目視確認溶解性，並使用後述之評價基準實施評價。其結果彙整如以下表 2 所示。

【0061】 10-2.水硬性組合物用添加劑與水溶液及減水劑之相溶性

分別於聚羧酸類高性能 AE 減水劑「CHUPOL HP-11（TAKEMOTO OIL & FAT CO.,LTD 製-減水劑 A 液）」、減水劑 B 液、變性木質素磺酸與聚羧酸類化合物之複合體的磺酸減水劑「CHUPOL EX60（TAKEMOTO OIL & FAT CO.,LTD 製-減水劑 C 液）」中，添加 25%水硬性組合物用添加劑水溶

液使其為 1 質量%，在 20℃ 環境下靜置一週，以目視確認溶解性，並使用後述之評價基準實施評價。其結果彙整如以下表 2 所示。

【0062】 10-3.穩定性及相溶性之評價基準

A：經 1 週溶解

B：經 1 天溶解

C：1 天內分離

【0063】 表 2

分類	種類	水硬性水泥組合物用 添加劑水溶液之穩定性			與減水劑 A 液之相 溶性	與減水劑 B 液之相 溶性	與減水劑 C 液之相 溶性
		5℃	20℃	40℃			
實施例 1	AE-1	A	A	A	A	A	A
實施例 2	AE-2	A	A	A	A	A	A
實施例 3	AE-3	A	A	A	A	A	A
實施例 4	AE-4	A	A	A	A	A	A
實施例 5	AE-5	A	A	A	A	A	A
實施例 6	AE-6	A	A	A	A	A	A
實施例 7	AE-7	A	A	A	A	A	A
實施例 8	AE-8	A	A	A	A	A	A
實施例 9	AE-9	A	A	A	A	A	A
實施例 10	AE-10	A	A	A	A	A	A
實施例 11	AE-11	A	A	A	A	A	A
實施例 12	AE-12	A	A	A	A	A	A
實施例 13	AE-13	A	A	A	B	A	A
實施例 14	AE-14	B	A	A	A	B	A
實施例 15	AE-15	B	A	A	B	B	A
實施例 16	AE-16	B	A	A	B	B	A
實施例 17	AE-17	B	B	B	B	B	A
比較例 1	RAE-1	C	C	B	C	C	C
比較例 2	RAE-2	C	C	C	C	C	C
比較例 3	RAE-3	C	C	C	C	C	C

比較例 4	RAE-4	C	C	C	C	C	C
比較例 5	RAE-5	C	C	C	C	C	C

【0064】 11.混凝土組合物之調製及評價

11-1.AE 混凝土組合物之調製

於表 3 所述混合條件下，於 50 L 圓盤強制式攪拌機內，將規定量之普通卜特蘭水泥（太平洋水泥製、宇份三菱水泥製及住友大阪水泥製之普通卜特蘭水泥之等量混合物，密度＝3.16 g／cm³）、陸砂（大井川水系產，密度＝2.58 g／cm³）、碎石（岡崎產碎石，密度＝2.66 g／cm³）、減水劑 A 液或減水劑 B 液、25％水硬性組合物用添加劑水溶液，以及水泥質量 0.0005％之消泡劑「AFK-2（TAKEMOTO OIL & FAT CO.,LTD 製）」、攪拌水（自來水）共同投入並攪拌 90 秒，調製成假定坍流度為 18±1cm、假定含氣量為 4.5±0.5％範圍內之 AE 混凝土組合物，求得作為坍流度、含氣量及抗凍融性之指標的抗凍融性指數（300 循環）（詳如後述）後，其結果彙整如表 4 所示。另，針對使用減水劑 C 液之情況，根據表 5 所示混合條件實施相同試驗。其結果彙整如表 6 所示。

【0065】 11-2.含氣量、坍流度及抗凍融性指數之測量。

含氣量（容量％）：根據 JIS A 1128 標準測量攪拌後不久之 AE 混凝土組合物。

坍流度（cm）：測量含氣量之同時，根據 JIS A 1101 標準進行測量。

抗凍融性指數：針對使用各例之 25％水硬性組合物用添加劑水溶液調製而成之 AE 混凝土組合物硬化體，使用以 JIS A 1148 標準測量的值，再運用 ASTM-C-666-75 耐久性指數計算出抗凍融性指數值。該數值之最大值為 100，愈接近 100，呈現出愈優異之抗凍融性。

【0066】 表 3

單位量 (kg/m2)				細粒料率(%)	水灰比(%)	假設含氣量(%)
水	水泥	細粒料	粗粒料			
165	367	764	1005	43.9	45.0	4.5

【0067】 表 4

分類	減水劑之種類	減水劑之用量 (Cx%)	水硬性水泥組合物 添加物之水溶液		評價等			
			種類	用量 (Cx%)	坍流度 (cm)	含氣量 (%)	耐凍融性 指數 (%)	評價
實施例 1	減水劑 A 液	0.70	AE-1	0.008	18.4	4.6	93	A
實施例 2	減水劑 B 液	0.35	AE-2	0.008	18.0	4.8	92	A
實施例 3	減水劑 A 液	0.70	AE-3	0.008	18.1	4.5	89	A
實施例 5	減水劑 A 液	0.70	AE-5	0.007	17.8	4.4	90	A
實施例 9	減水劑 B 液	0.35	AE-9	0.009	17.5	4.2	91	A
實施例 12	減水劑 A 液	0.70	AE-12	0.006	18.3	4.5	90	A
實施例 17	減水劑 B 液	0.35	AE-17	0.007	18.3	4.5	90	A
比較例 3	減水劑 A 液	0.70	RAE-3	0.005	18.0	4.8	91	A
比較例 6	減水劑 B 液	0.35	Rosin K	0.007	17.8	4.9	75	B

【0068】 表 5

單位量 (kg/m2)				細粒料率(%)	水灰比(%)	假設含氣量(%)
水	水泥	細粒料	粗粒料			
170	340	864	910	49.5	50.0	4.5

【0069】 表 6

分類	減水劑之種類	減水劑之用量 (Cx%)	水硬性水泥組合物 用添加物之水溶液		評價等			
			種類	用量 (Cx%)	坍流度	含氣量	耐凍融性	

					(cm)	(%)	指數 (%)	評價
實施例 1	減水劑 C 液	1.00	AE-1	0.006	18.1	4.5	92	A
實施例 3	減水劑 C 液	1.00	AE-3	0.006	17.9	4.6	91	A
實施例 9	減水劑 C 液	1.00	AE-9	0.007	17.6	4.3	90	A
實施例 17	減水劑 C 液	1.00	AE-17	0.006	18.1	4.5	89	A
比較例 3	減水劑 C 液	1.00	RAE-3	0.004	18.1	4.7	91	A
比較例 6	減水劑 C 液	1.00	Rosin K	0.006	18.0	4.8	73	B

【0070】 在此，於表 4、表 6 中，減水劑之用量，及 25% 水硬性組合物用添加劑水溶液之用量，係表示相對於水泥（C）之百分比。

【0071】 11-3. 抗凍融性指數之評價基準

抗凍融性之評價，係根據後述評價基準實施。也就是說，抗凍融性指數達 80% 以上者，評為“A”；另一方面，抗凍融性指數未滿 80% 者，評為“B”。

【0072】 如表 2、表 4 及表 6 所示結果可明顯得知，本發明之水硬性組合物用添加劑，本身具有優異之穩定性，且與既有之水硬性組合物用添加劑之溶解性（相溶性）良好，並確認結果獲得具備優異抗凍融性之混凝土硬化體等。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

水硬性組合物用添加劑

【中文】

提供一種水硬性組合物用添加劑，其構成成分為：包含至少一種以上之脂肪醇磷酸酯之第一成分，以及以包含有機胺之第二成分所中和之脂肪醇磷酸酯之有機胺鹽。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

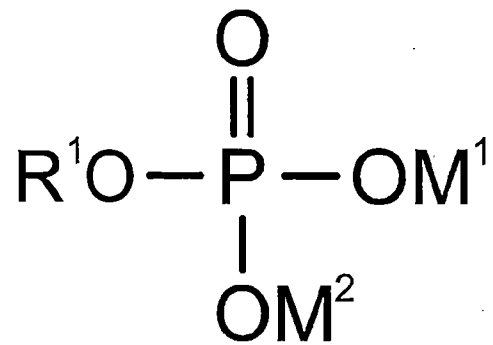
申請專利範圍

1. 一種水硬性組合物用添加劑，是以下述成分所構成：

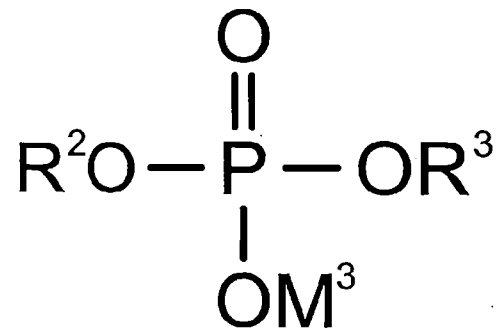
包含至少一種以上之分別由以下化學式1、化學式2及化學式3所示之脂肪醇磷酸酯之第一成分；以及

以包含由以下化學式4所示之有機胺之第二成分所中和之脂肪醇磷酸酯之有機胺鹽，

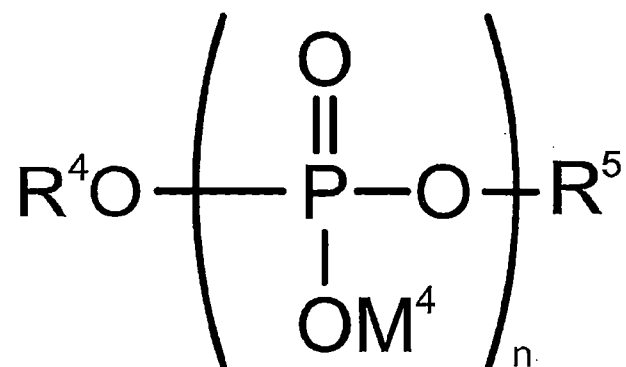
化學式1



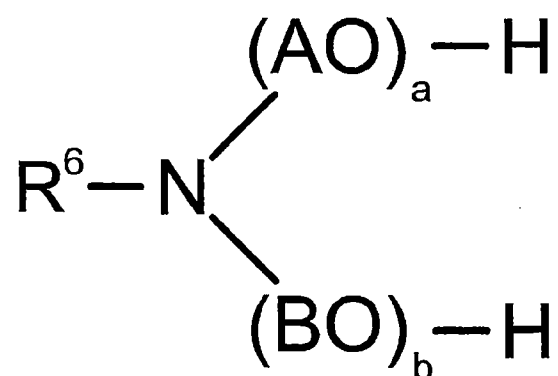
化學式2



化學式3



化學式4



其中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 表示碳數為6～24之脂肪族醇在去除氫氧基後之殘基，或以每莫耳之碳數為6～24之脂肪族醇，附加總計1～10莫耳之環氧乙烷及／或環氧丙烷之比例後，再去除氫氧基後之殘基； n 表示2或3之整數； $\text{M}^1 \sim \text{M}^4$ 表示鹼金屬及鹼土族金屬，且， $\text{M}^1 \sim \text{M}^4$ 之至少一個表示含鹼金屬或鹼土族金屬者，

且，其中 R^6 表示碳數為1～30之烷基及／或碳數為2～30之烯基；AO、BO各表氧伸烷基； a 、 b 為0以上之整數，且，滿足 $a+b \leq 100$ 之條件。

2. 如申請專利範圍第1項所述之水硬性組合物用添加劑，其中該第一成分之脂肪醇磷酸酯當中，上述化學式1～化學式3中之 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 係碳數為8～22之烷基或碳數為8～22之烯基。
3. 如申請專利範圍第2項所述之水硬性組合物用添加劑，其中該第二成分之有機胺當中，上述化學式4中之 R^6 係碳數為6～22之烷基及／或烯基。
4. 如申請專利範圍第1項所述之水硬性組合物用添加劑，其中該第二成分之有機胺當中，上述化學式4中之 R^6 係碳數為6～22之烷基及／或烯基。
5. 如申請專利範圍第1項所述之水硬性組合物用添加劑，其中該第一成分之

酸價係位於 $0.1 \sim 500\text{mg/g}$ 之範圍內；該第二成分之胺價係位於 $20 \sim 200\text{mg/g}$ 之範圍內；且，將該胺價以該酸價除之，再乘以100之值，係位於 $10 \sim 300$ 之範圍內。

6. 如申請專利範圍第5項所述之水硬性組合物用添加劑，其中該胺價係位於 $30 \sim 150\text{mg/g}$ 之範圍內。
7. 如申請專利範圍第6項所述之水硬性組合物用添加劑，其中將該胺價以該酸價除之，再乘以100之值，係位於 $50 \sim 150$ 之範圍內。
8. 如申請專利範圍第5項所述之水硬性組合物用添加劑，其中將該胺價以該酸價除之，再乘以100之值，係位於 $50 \sim 150$ 之範圍內。