

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4283940号
(P4283940)

(45) 発行日 平成21年6月24日(2009.6.24)

(24) 登録日 平成21年3月27日(2009.3.27)

(51) Int. Cl. F I
C O 4 B 24/26 (2006.01) C O 4 B 24/26 F
 C O 4 B 103/32 (2006.01) C O 4 B 24/26 B
 C O 4 B 24/26 E
 C O 4 B 24/26 H
 C O 4 B 103:32

請求項の数 1 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平11-191817	(73) 特許権者	000004628 株式会社日本触媒
(22) 出願日	平成11年7月6日(1999.7.6)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2001-19514(P2001-19514A)	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄
(43) 公開日	平成13年1月23日(2001.1.23)	(74) 代理人	100110995 弁理士 奈良 泰男
審査請求日	平成18年3月2日(2006.3.2)	(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント混和剤

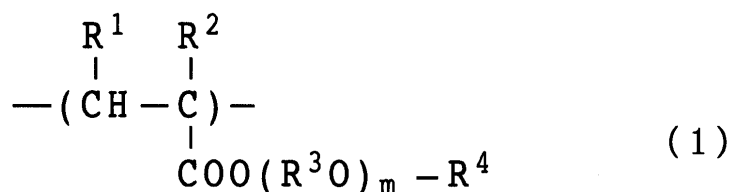
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の一般式(1)で表される構成単位(I)および下記の一般式(2)で表される構成単位(II)を必須の構成単位として含有する重合体(A)、並びに、下記の一般式(3)で表される構成単位(III)および下記の一般式(4)で表される構成単位(IV)を必須の構成単位として含有する重合体(B)を必須成分として含み、かつ、重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が1.0~3.0の範囲内であり、重合体(B)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が0.8~3.5の範囲内であることを特徴とするセメント混和剤。

一般式(1)

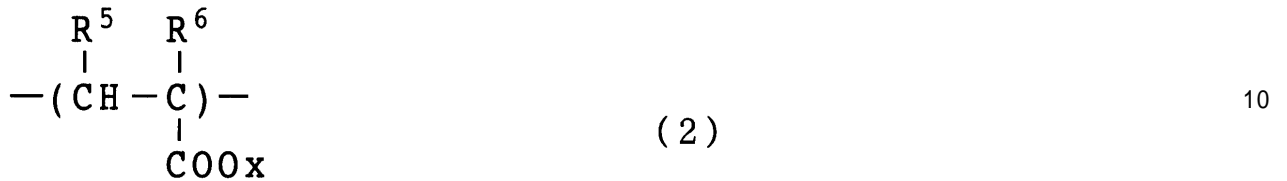
【化1】

(但し、式中、R¹およびR²はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表わし、R³O

は炭素原子数 2 ~ 18 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よく、m はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、15 ~ 100 の整数を表わし、R⁴ は水素原子または炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基を表わす。)

一般式 (2)

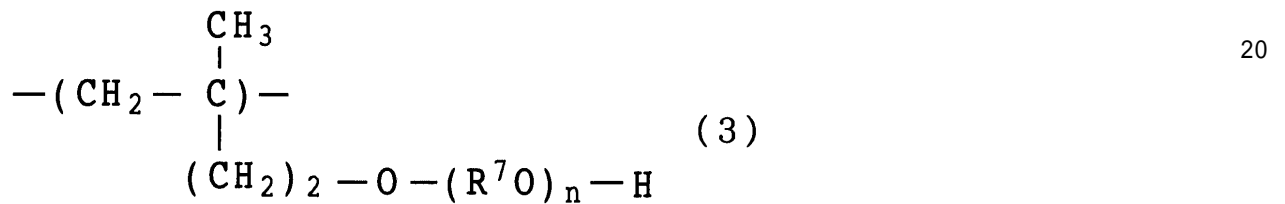
【化 2】



(但し、式中 R⁵ および R⁶ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表わし、X は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)

一般式 (3)

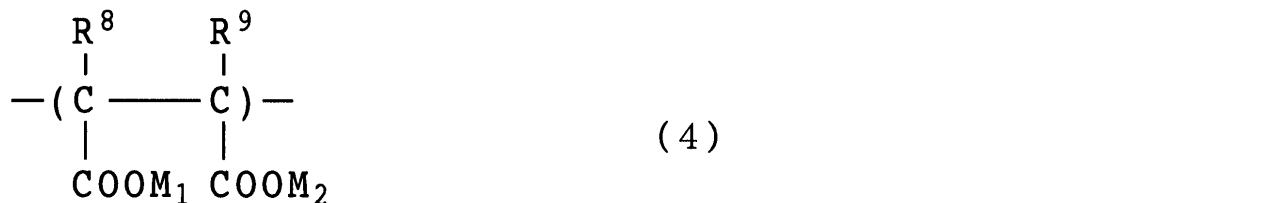
【化 3】



(但し、式中 R⁷O は炭素原子数 2 ~ 18 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よく、n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、20 ~ 70 の整数を表わす。)

一般式 (4)

【化 4】



(但し、式中 R⁸ および R⁹ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表わし、M₁ および M₂ はそれぞれ独立に水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。但し、COOM₁ 基と COOM₂ 基とが結合して酸無水物基 (-CO-O-CO-) を構成しているものを含む。この場合 M₁ と M₂ は存在しない。)

【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に関し、より詳細には、特定範囲のカルボキシル基量を有する重合体 (A) と特定範囲のカルボキシル基量を有する重合体 (B) とを配合した初期分散性とスランプ保持性に優れたセメント混和剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

セメントに水を添加したセメントペーストや、これに細骨材である砂を混合したモルタル、更に小石を混合したコンクリートは、構造物や土台、耐火壁など多目的に使用されその

10

20

30

40

50

使用量も多い。しかしながら、モルタルおよびコンクリートは、セメントと水との水和反応により、凝集、硬化を経て強度を発揮するため、水添加後の時間経過と共に作業性が低下することが一般的である。この様なセメントの分散性を確保すべく、種々のセメント混和剤が開発されている。

【0003】

例えば、特公昭59-18338号公報には、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共重合させたセメント分散剤が開示されている。該公報開示のセメント分散剤は、1分子中にエチレンオキシド付加物という非イオン性の親水性基とアニオン性のカルボキシル基とを有しており、前者の親水性および立体障害によって後者のセメント粒子への吸着を抑制するため、凝結遅延効果が少なく、かつ優れた分散性能を発揮するとしている。

10

【0004】

また、特開平4-175254号公報には、2種の重合体を配合したセメント分散剤が開示され、まず第1成分は、無水マレイン酸とポリアルキレングリコールのアリルアルキルエーテルとの共重合体を、更にアルキルポリアルキレングリコールによりモノエステル化したポリエーテル化合物であり、第2成分は(メタ)アクリル酸等の重合体であるポリカルボン酸の塩である。該公報記載のセメント分散剤は、第2成分のポリカルボン酸塩が配合されているためにまずこれが優先的にセメント粒子に吸着しセメント粒子を水中に分散させ、次いで第1成分に含まれるこれよりセメントへの吸着速度が遅いポリエーテル化合物がセメントに吸着し、長期に亘りセメント分散性が確保できるとされる。

20

【0005】

また、特開平5-345647号公報にも2種の重合体を配合したセメント分散剤が開示され、第1成分は、無水マレイン酸とオキシアルキレン基の付加モル数が100以上であるアルケニルエーテルとの共重合体(a)であり、第2成分がポリカルボン酸系セメント分散剤(b)である。該公報では、(b)成分が早期にセメント分散性を高める働きをし、オキシアルキレン基の付加モル数を100以上にした(a)成分によってセメント粒子に吸着した共重合体から伸びるポリオキシアルキレン基の回りに水和層が形成され、これに伴う立体的障害によりセメント粒子の分散性を長期に保持させ、成分(a)におけるポリエーテル鎖が長くなるほどスランプを増大させる傾向がある旨を記載する。

30

【0006】

更に、特開平7-267705号公報には、3種の重合体を配合したセメント分散剤が開示され、第1成分は、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化合物と(メタ)アクリル酸系化合物との共重合体(a)、第2成分はポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体(b)、第3成分はポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系化合物とポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体(c)である。該公報では、(a)成分単独ではセメント初期の流動性を高めるがスランプ保持性能が乏しくかつセメント組成物の粘性が高い、(b)成分単独では、初期の流動性を高めるのに時間がかかり、添加量を増加させて初期の流動性を高めても経時的にセメント組成物の分離を起こす、(c)成分単独では、更にセメント分散性に劣るため、それぞれ単独では得られない効果を3成分を特定比率で配合することで得る旨を記載している。即ち、各成分のセメントへの作用機構が異なる理由は各成分の分子構造に起因するとし、初期流動性を高める効果が異なるのは、(メタ)アクリル酸系の官能基を有する高分子(a成分)の方がマレイン酸系の官能基を有する高分子(b, c成分)にくらべセメント粒子への吸着速度が早いためと推定している。更に、吸着速度が早い物はその後の流動性保持能力が乏しい旨記載している。

40

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

このように、従来からセメント混和剤としては、初期分散性を確保するためにポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート系化合物を配合し、その後の分散性を確保するためにポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系化合物を配合しているの

50

るが、これらによってもセメント組成物の長期に亘る分散性の確保やスランプ保持性は十分でなかった。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の手段(1)により達成される。

【 0 0 0 9 】

(1) 下記の一般式(1)で表される構成単位(I)および下記の一般式(2)で表される構成単位(II)を必須の構成単位として含有する重合体(A)、並びに、下記の一般式(3)で表される構成単位(III)および下記の一般式(4)で表される構成単位(IV)を必須の構成単位として含有する重合体(B)を必須成分として含み、かつ、重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が1.0~3.0の範囲内であり、重合体(B)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が0.8~3.5の範囲内であることを特徴とするセメント混和剤。

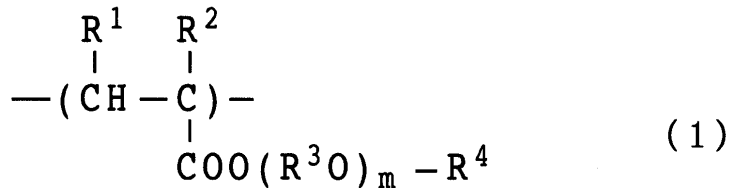
10

【 0 0 1 0 】

一般式(1)

【 0 0 1 1 】

【化5】



20

【 0 0 1 2 】

(但し、式中、R¹およびR²はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表わし、R³Oは炭素原子数2~18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種以上の場合に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よく、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、15~100の整数を表わし、R⁴は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基を表わす。)、

30

一般式(2)

【 0 0 1 3 】

【化6】



40

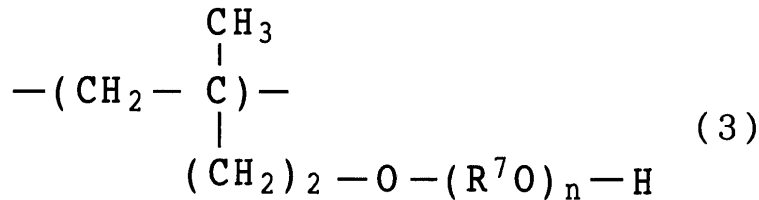
【 0 0 1 4 】

(但し、式中R⁵およびR⁶はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表わし、Xは水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)、

一般式(3)

【 0 0 1 5 】

【化7】



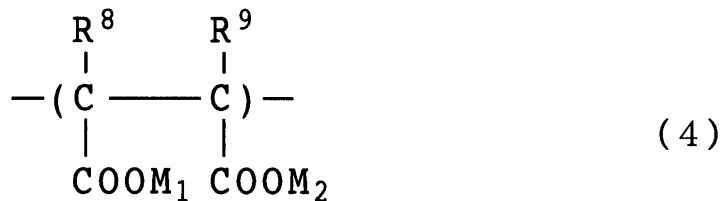
【0016】

(但し、式中 R^7O は炭素原子数2～18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よく、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、20～70の整数を表わす。)、

一般式(4)

【0017】

【化8】



【0018】

(但し、式中 R^8 および R^9 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表わし、 M_1 および M_2 はそれぞれ独立に水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。但し、 COOM_1 基と COOM_2 基とが結合して酸無水物基($-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$)を構成しているものを含む。この場合 M_1 と M_2 は存在しない。)

【0019】

【発明の実施の形態】

従来のセメント分散剤は、配合物に含まれるポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート系化合物と、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系化合物におけるカルボキシル基とオキシアルキレン基の付加モル数に着目し、カルボキシル基の速やかなセメント粒子への吸着による初期分散性の確保と、オキシアルキレン基の立体障害によるその後のスランプ保持性を確保していた。

【0020】

しかしながら、従来から用いられてきたポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系化合物はオキシアルキレン基の付加モル数を長くした場合でも十分な分散性が得られないため、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート系化合物と配合したとしても、十分な初期分散性の確保とスランプ保持性の確保とを両立させることはできなかった。そこで、本発明者らが、従来から用いられてきたポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系化合物とは異なる構造を有する特定のポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系化合物とポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート系化合物とを併用した配合物を詳細に検討したところ、これら化合物のカルボキシル基の含有量とポリアルキレングリコール鎖長の付加モル数が特定範囲であるものを併用した場合に、従来品にない優れた初期分散性とスランプ保持性とが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】

本発明によるセメント混和剤は、重合体(A)と重合体(B)とを必須成分とするものであり、別々に合成された2種類の重合体(A)と重合体(B)とを混合することによって得ることができる。これをそれぞれ説明する。

【0022】

10

20

30

40

50

重合体(A)は、前記の一般式(1)で表わされる構成単位(I)および前記の一般式(2)で表される構成単位(II)を必須の構成単位として含有し、かつ、重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が1.0~3.0、より好ましくは1.2~2.5の範囲とする重合体である。このカルボキシル基のミリ当量数が3.0より大きい場合にはスランプ保持性が低下し、他方、1.0より小さい場合には初期の分散性が低下し好ましくない。

【0023】

重合体(A)は、構成単位(I)および構成単位(II)を必須の構成単位として含有する重合体であるが、前記の一般式(4)で表わされるカルボキシル基を含有する他の構成単位(IV)を含むものでもよく、さらに後述の他の構成単位(V)を含むものでもよい。従って、重合体(A)に含まれる上記カルボキシル基のミリ当量数は、構成単位(II)に由来する場合に限られない。

10

【0024】

重合体(A)を構成する各構成単位の含有量は、重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が1.0~3.0の範囲内であれば特に限定されない。しかしながら、構成単位(I)の含有量は、重合体(A)全体の10~94重量%が適当であり、20~94重量%が好ましく、30~93重量%がより好ましく、50~92重量%がとりわけ好ましい。10重量%を下回ると、オキシアルキレン基の含有量が少ないためにスランプ保持性に劣る場合があるからである。一方、94重量%を越えるとカルボキシル基量を確保することができない。

20

【0025】

一方、構成単位(II)の含有量は、重合体(A)中の上記範囲のカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)を確保する必要があるため、他のカルボキシル基を有する構成単位(たとえば構成単位(IV))の含有量および前記一般式(2)におけるXの種類によっても異なるが、重合体(A)全体の1重量%以上が適当であり、6~90重量%が好ましく、6~80重量%がより好ましく、7~70重量%が更に好ましく、8~50重量%がとりわけ好ましい。例えば、前記一般式(2)において、R⁵およびR⁶のいずれかがメチル基であり他方が水素原子であり、およびXがナトリウムである構成単位(II)1種類のみをカルボキシル基を有する構成単位として用いる場合は、重合体(A)中の上記範囲のカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)を確保するために、構成単位(II)の含有量は10.6~30.4重量%の範囲内であることが必要である。

30

【0026】

また、構成単位(IV)の含有量も前記のごとく、重合体(A)中の上記範囲のカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)を確保する必要があるが、他のカルボキシル基を有する構成単位(例えば構成単位(II))の含有量および前記一般式(4)におけるM₁およびM₂の種類によっても異なるが、重合体(A)全体の0~50重量%が好ましく、0~30重量%がより好ましく、0~20重量%がとりわけ好ましい。

【0027】

また、構成単位(V)の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば特に限定されないが、重合体(A)全体の0~50重量%が好ましく、0~30重量%がより好ましい。

40

【0028】

重合体(A)は、上記のようにカルボキシル基とオキシアルキレン基とを確保するために、構成単位(I)と構成単位(II)とを必須成分とするのであるが、更にカルボキシル基を含有する他の構成単位(IV)や他の構成単位(V)を含んでもよい。

【0029】

重合体(A)は、例えば構成単位(I)を与える単量体(例えば、後述の単量体(a))および構成単位(II)を与える単量体(例えば、後述の単量体(b))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、構成単位(IV)を与える単量体(例えば、後述の単量体(d))を更に含むものでもよく、構成単位

50

(V)を与える単量体(例えば、後述の単量体(e))を更に含むものであってもよい。上記各単量体成分の共重合により重合体(A)を製造する方法を用いる場合、各単量体成分の配合比率は、単量体(a)および単量体(b)を必須成分として含有し、かつ重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が1.0~3.0の範囲内、好ましくは1.2~2.5の範囲内となる比率であれば特に限定されないが、用いる各単量体成分の合計100重量%に対して、以下の配合比率であることが好ましい。

【0030】

即ち、単量体(a)の配合比率は、全単量体成分量の10~94重量%が適当であり、20~94重量%が好ましく、30~93重量%がより好ましく、50~92重量%がとりわけ好ましい。一方、単量体(b)の配合比率は、重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当たりのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が1.0~3.0の範囲内になる様に設定する必要があるため、他のカルボキシル基を有する単量体成分(例えば、単量体(d))の配合比率およびカルボキシル基の対イオンの種類によっても異なるが、全単量体成分量の1重量%以上が適当であり、6~90重量%が好ましく、6~80重量%がより好ましく、7~70重量%が更に好ましく、8~50重量%がとりわけ好ましい。また、単量体(d)の配合比率も前記のごとく、単量体(A)中の上記範囲のカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)を確保する必要があるため、他のカルボキシル基を有する単量体(例えば、単量体(b))の配合比率およびカルボキシル基の対イオンの種類によっても異なるが、全単量体成分量の0~50重量%が好ましく、0~30重量%がより好ましく、0~20重量%がとりわけ好ましい。また、単量体(e)の配合比率は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば特に限定されないが、全単量体成分量の0~50重量%が好ましく、0~30重量%がより好ましい。

【0031】

ここに一般式(1)で表される構成単位(I)において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表わし、 R^3O は炭素原子数2~18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よく、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、15~100の整数を表わす。mは、15~100の整数が適当であるが、この平均付加モル数の減少に従い初期の分散性が低下し、他方、この平均付加モル数の増大に従いスラン

【0032】

プ保持性が低下するため、18~95の整数が好ましく、20~90の整数がより好ましい。また、該オキシアルキレン基 R^3O の炭素原子数としては、2~18の範囲内が適当であるが、2~8の範囲が好ましく、2~4の範囲がより好ましい。また、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付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。

【0033】

更に、一般式(1)において、 R^4 は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基であればよいが、水素原子であると重合の際に架橋構造が生成し易くなって重合反応が難しくなるので、炭素原子数1~5のアルキル基であることが好ましい。

【0034】

本発明で用いられる構成単位(I)を与える単量体(a)としては、(メタ)アクリル酸またはクロトン酸への炭素原子数2~18のアルキレンオキシド付加物；メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール等の炭素原子数1~5のアルキルアルコール類に炭素原子数2~18のアルキレンオキシドを付加することによって得られるアルコキシポリアルキレングリコール類と、(メタ)アクリル酸またはクロトン酸とのエステル化合物；等が挙げられる。

【0035】

単量体 (a) の具体例としては、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸への炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシド付加物；

メトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレートエトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1 - プロポキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2 - プロポキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1 - ブトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2 - ブトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の各種アルコキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート類；

メトキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1 - プロポキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2 - プロポキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1 - ブトキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2 - ブトキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の各種アルコキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート類；

メトキシポリエチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1 - プロポキシポリエチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1 - プロポキシポリエチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2 - プロポキシポリエチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2 - プロポキシポリエチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1 - ブトキシポリエチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1 - ブトキシポリエチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の 2 種類以上のアルキレンオキシドを付加させたアルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート類；等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

本発明では、構成単位 (I) または単量体 (a) として、これらの 1 種を単独で使用する他、2 種以上を併用することもできる。なお、何れの場合にもオキシアルキレン基中にオキシエチレン基が必須成分として含まれていることが好ましい。これにより親水性と疎水性のバランスが確保されるからである。

【 0 0 3 7 】

本発明で用いられる構成単位 (I I) を与える単量体 (b) は、不飽和モノカルボン酸系単量体であり、その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸およびこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられるが、(メタ) アクリル酸およびこれらの塩が好ましい。尚、単量体 (b) は、単独で 1 種を使用する他、2 種類以上併用してもよい。

【 0 0 3 8 】

本発明における、「重合体 (A) 中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq / g) 」とは、重合体 (A) が塩を形成する場合を考慮したものであり、酸の場合と塩を形成した場合の計算方法を以下に挙げる。尚、以下の計算では、構成単位 (I I) 由来のカルボキシル基のみを例示しているが、構成単位 (I V) を含有する場合にはこれもカルボキシル基のミリ当量数に含めなければならない。

【 0 0 3 9 】

(計算例 1) : 単量体 (b) としてアクリル酸を用い、単量体 (a) / 単量体 (b) = 9

10

20

30

40

50

0 / 10 (重量%) の組成比で共重合した場合、アクリル酸の分子量は72であるので、単量体 (b) に由来するカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq / g) = (0.1 / 72) × 1000 = 1.39 となる。

【0040】

(計算例2) : 単量体 (b) としてメタクリル酸ナトリウムを用い、単量体 (a) / 単量体 (b) = 80 / 20 (重量%) の組成比で共重合した場合、メタクリル酸ナトリウムの分子量は108、メタクリル酸の分子量は86であるので、単量体 (b) に由来するカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq / g) = (0.2 × 86 / 108) / (0.8 + 0.2 × 86 / 108) / 86 × 1000 = 1.93 となる。尚、重合時にはメタクリル酸を用い、重合後にメタクリル酸に由来するカルボキシル基を水酸化ナトリウムで完全に中和した場合も、この計算例と同様となる。

10

【0041】

尚、重合体 (A) 中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当りのカルボキシル基のミリ当量数 (meq / g) は、前記の様な単量体に基づいた計算法で算出する以外に、該重合体のカルボキシル基の対イオン種 (たとえば、前記一般式 (2) における X) の種類を考慮した上で、該重合体の酸価を測定することによって算出することができる。

【0042】

重合体 (A) を構成することができる構成単位 (V) を与える単量体 (e) は、他の単量体成分と共重合可能な単量体である。単量体 (e) の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールとのハーフエステル、ジエステル ; 前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアミンとのハーフアミド、ジアミド ; 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類とのハーフエステル、ジエステル ;

20

前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 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 ; マレアミド酸と炭素原子数 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アミド ; 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 ;

30

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、アンモニウム塩および有機アミン塩 ;

40

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 ; 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

50

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種または2種以上を用いることができる。

【0043】

重合体(B)は、前記の一般式(3)で表される構成単位(III)および前記の一般式(4)で表される構成単位(IV)を必須の構成単位として含有し、かつ、重合体(B)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)として0.8~3.5、好ましくは0.9~3.0、より好ましくは1.0~2.5の範囲である重合体である。このカルボキシル基のミリ当量数が3.5より大きい場合や0.8より小さい場合のいずれの場合にも分散性が低下し好ましくない。

【0044】

重合体(B)は、カルボキシル基とオキシアルキレン基とを確保するために、構成単位(III)と構成単位(IV)とを必須成分とするのであるが、前記構成単位(II)や他の構成単位(V)を含んでもよい。従って、重合体(B)に含まれる上記カルボキシル基のミリ当量数は、構成単位(IV)に由来する場合に限られない。

【0045】

重合体(B)を構成する各構成単位の含有量は、重合体(B)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が0.8~3.5の範囲内であれば特に限定されない。しかしながら、構成単位(III)の含有量は、重合体(B)全体の10~96重量%が適当であり、20~96重量%が好ましく、30~95重量%がより好ましく、50~95重量%がとりわけ好ましい。10重量%を下回ると、オキシアルキレン基の含有量が少ないためにスランプ保持性に劣る場合があるからである。一方、96重量%を越えるとカルボキシル基量を確保することができない。

【0046】

一方、構成単位(IV)の含有量は、重合体(B)中の上記範囲のカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)を確保する必要があり、他のカルボキシル基を有する構成単位(例

10

20

30

40

50

例えば構成単位 (I I) の含有量および前記一般式 (4) における M_1 および M_2 の種類によっても異なるが、重合体 (B) 全体の 1 重量%以上が適当であり、4 ~ 90 重量%が好ましく、4 ~ 80 重量%がより好ましく、5 ~ 70 重量%が更に好ましく、5 ~ 50 重量%がとりわけ好ましい。例えば、前記一般式 (4) において、 R^8 および R^9 のいずれもが水素原子であり、 M_1 および M_2 がナトリウムである構成単位 (I V) 1 種類のみをカルボキシル基を有する構成単位として用いる場合には、重合体 (B) 中の上記範囲のカルボキシル基のミリ当量数 (meq / g) を確保するために、構成単位 (I V) の含有量は、6.3 ~ 26.0 重量%の範囲であることが必要である。

【 0 0 4 7 】

また、構成単位 (I I) の含有量も前記のごとく、重合体 (B) 中の上記範囲のカルボキシル基のミリ当量数 (meq / g) を確保する必要があるが、他のカルボキシル基を有する構成単位 (例えば構成単位 (I V)) の含有量および前記一般式 (2) における X の種類によっても異なるが、重合体 (B) 全体の 0 ~ 50 重量%が好ましく、0 ~ 30 重量%がより好ましく、0 ~ 20 重量%がとりわけ好ましい。

【 0 0 4 8 】

また、構成単位 (V) の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば特に制限されないが、重合体 (B) 全体の 0 ~ 50 重量%が好ましく、0 ~ 30 重量%がより好ましい。

【 0 0 4 9 】

重合体 (B) は、例えば、構成単位 (I I I) を与える単量体 (例えば、後述の単量体 (c)) および構成単位 (I V) を与える単量体 (例えば、後述の単量体 (d)) を必須成分として含む単量体成分を重合して製造することができる。この単量体成分は、構成単位 (I I) を与える単量体 (例えば、前述の単量体 (b)) を更に含むものであってもよく、構成単位 (V) を与える単量体 (例えば、前述の単量体 (e)) を更に含むものであってもよい。上記各単量体成分の共重合により重合体 (B) を製造する方法を用いる場合、各単量体成分の配合比率は、単量体 (c) および単量体 (d) を必須成分として含有し、かつ重合体 (B) 中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当たりのカルボキシル基のミリ当量数 (meq / g) が、0.8 ~ 3.5 の範囲内、好ましくは 0.9 ~ 3.0、より好ましくは 1.0 ~ 2.5 の範囲内となる比率であれば特に限定されないが、用いる各単量体成分の合計 100 重量%に対して、以下の配合比率であることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

即ち、単量体 (c) の配合比率は、全単量体成分量の 10 ~ 96 重量%が適当であり、20 ~ 96 重量%が好ましく、30 ~ 95 重量%がより好ましく、50 ~ 95 重量%がとりわけ好ましい。一方、単量体 (d) の配合比率は、重合体 (B) 中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当たりのカルボキシル基のミリ当量数 (meq / g) が 1.0 ~ 3.0 の範囲内になる様に設定する必要があるため、他のカルボキシル基を有する単量体成分 (例えば、単量体 (b)) の配合比率およびカルボキシル基の対イオンの種類によっても異なるが、全単量体成分量の 1 重量%以上が適当であり、4 ~ 90 重量%が好ましく、4 ~ 80 重量%がより好ましく、5 ~ 70 重量%が更に好ましく、5 ~ 50 重量%がとりわけ好ましい。また、単量体 (b) の配合比率も前記のごとく、単量体 (B) 中の上記範囲のカルボキシル基のミリ当量数 (meq / g) を確保する必要があるが、他のカルボキシル基を有する単量体 (例えば、単量体 (d)) の配合比率およびカルボキシル基の対イオンの種類によっても異なるが、全単量体成分量の 0 ~ 50 重量%が好ましく、0 ~ 30 重量%がより好ましく、0 ~ 20 重量%がとりわけ好ましい。また、単量体 (e) の配合比率は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば特に限定されないが、全単量体成分量の 0 ~ 50 重量%が好ましく、0 ~ 30 重量%がより好ましい。

【 0 0 5 1 】

一般式 (3) で示される構成単位 (I I I) において、 R^7O は炭素原子数 2 ~ 18 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

10

20

30

40

50

に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、20～70の整数を表わす。 n は、20～70の整数が適当であるが、この平均付加モル数の減少に従い分散性が低下し、他方、この平均付加モル数の増大に従い重合性が低下するため、30～65の整数が好ましく、40～60の整数がより好ましい。

【0052】

また、該オキシアルキレン基 R^7O の炭素原子数としては、2～18の範囲内が適当であるが、2～8の範囲が好ましく、2～4の範囲がより好ましい。また、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付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。

10

【0053】

このような構成単位(III)を与える単量体(c)としては、3-メチル-3-ブテン-1-オールに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを付加することによって得られるポリアルキレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテルが挙げられる。

【0054】

単量体(c)の具体例としては、ポリエチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、ポリプロピレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、ポリエチレン(ポリ)プロピレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、ポリエチレン(ポリ)ブチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル；等が挙げられる。本発明では、構成単位(III)または単量体(c)として、これらの1種を単独で使用できるほか、2種以上を併用することができる。なお、何れの場合にも親水性と疎水性とのバランスを確保するために、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。本発明ではその理由は明らかでないが、特にポリアルキレングリコールの3-メチル3-ブテニルエーテルを使用することで、後記する極めて優れた相乗効果を得ることができるのである。

20

【0055】

本発明で用いられる構成単位(IV)を与える単量体(d)は、不飽和ジカルボン酸系単量体であり、その具体例としては、マレイン酸、シトラコン酸、フマル酸、またはこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が、さらにこれらの無水物としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。中でもマレイン酸およびこれらの塩、または無水マレイン酸が好ましい。尚、これら単量体(d)は、2種類以上併用してもよい。

30

【0056】

本発明における、「重合体(B)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)」とは、重合体(B)が塩を形成する場合を考慮したものであり、酸の場合の計算方法を以下に挙げる。尚、以下の計算では、構成単位(IV)由来のカルボキシル基のみを例示しているが、構成単位(III)を含有する場合にはこれもカルボキシル基のミリ当量数に含めなければならない。

【0057】

(計算例)単量体(d)としてマレイン酸を用い、単量体(c)/単量体(d)=90/10(重量%)の組成比で共重合した場合、マレイン酸の分子量は116であり、かつ、マレイン酸は1分子中に2個のカルボキシル基を有する2価の酸であるので、単量体(d)に由来するカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)= $0.1 / (0.9 + 0.1) / (116 / 2) \times 1000 = 1.72$ となる。

40

【0058】

尚、重合体(B)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)は、前記の様な単量体に基づいた計算法で算出する以外に、該重合体のカルボキシル基の対イオン種(たとえば、前記一般式(4)における M_1 および M_2)の種類を考慮した上で、該重合体の酸価を測定することによって算出するこ

50

とができる。

【0059】

重合体(B)において構成単位(V)を与える単量体(e)は、他の単量体成分と共重合可能な単量体であり、単量体(e)の具体例としては前述の単量体が挙げられる。

【0060】

重合体(A)および重合体(B)を得るには、重合開始剤を用いて前記単量体成分を重合させればよい。重合は、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行なうことができる。

【0061】

溶媒中での重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際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低級アルコール；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ある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；等が挙げられる。原料単量体および得られる重合体(A)および重合体(B)の溶解性並びに該重合体の使用時の便からは、水および炭素原子数1~4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い。その場合、炭素原子数1~4の低級アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が特に有効である。

【0062】

水媒体中で重合を行なう時は、重合開始剤としてアンモニウムまたはアルカリ金属の過硫酸塩、過酸化水素、2,2'-アゾビス-2メチルプロピオンアミジン塩酸塩等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際、亜硫酸水素ナトリウム、モール塩等の促進剤を併用することもできる。また、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物あるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0~120の範囲内で行なわれる。

【0063】

塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を用い、50~200の温度範囲内で行なわれる。

【0064】

また、得られる重合体(A)および重合体(B)の分子量調節のために、チオール系連鎖移動剤を併用することもできる。この際に用いられるチオール系連鎖移動剤は、一般式 $HS-R^{10}-Eg$ (ただし、式中 R^{10} は炭素原子数1~2のアルキル基を表わし、Eは-OH、-COOM₃、-COOR₄またはSO₃M₃基を表わし、M₃は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わし、R₄は炭素原子数1~10のアルキル基を表わし、gは1~2の整数を表わす。)で表わされ、例えば、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。

【0065】

このようにして得られた重合体(A)および重合体(B)は、そのままでも本発明のセメント混和剤の成分として用いられるが、必要に応じて、さらにアルカリ性物質で中和して得られる重合体塩を本発明のセメント混和剤の成分として用いてもよい。このようなアルカリ性物質としては、水酸化ナトリウムに代表される一価金属および二価金属の水酸化物、炭酸塩等の無機物；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の無水物を共重合に用いた場合、得られた重合体をその

10

20

30

40

50

ままセメント混和剤として用いてもよいし、加水分解して用いてもよい。

【0066】

重合体(A)および(B)の重量平均分子量としては、500~500,000の範囲が好ましく、5,000~300,000の範囲がより好ましく、10,000~100,000の範囲がさらに好ましい。重量平均分子量が500未満、あるいは500,000を越える場合にはセメント混和剤の減水性能が低下するため好ましくない。

【0067】

重合体(A)および(B)の配合割合(重量%)は、併用する重合体の性能バランスによって異なるが、10:90~90:10重量%の範囲が好ましく、20:80~80:20重量%の範囲がより好ましい。尚、2種類以上の重合体(A)あるいは2種類以上の重合体(B)を併用してもよい。

10

【0068】

本発明のセメント混和剤は、ポルトランドセメント、ビーライト高含有セメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、あるいは、石膏などのセメント以外の水硬材料などに用いることができる。

【0069】

本発明のセメント混和剤を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重量%、好ましくは0.02~1.0重量%、より好ましくは0.03~0.5重量%となる比率の量を練り混ぜの際に添加すればよい。この添加により高減水率の達成、スランプロス防止性能の向上、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上などの各種の好ましい諸効果をもたらされる。添加量が0.01重量%未満では性能的に不十分であり、逆に2.0重量%を越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。

20

【0070】

本発明のセメント混和剤、セメントおよび水を必須成分として含むセメント組成物において、該セメント組成物1m³あたりのセメント使用量、単位水量にはとりたてて制限はないが、単位水量100~185kg/m³、水/セメント重量比=0.10~0.7、好ましくは単位水量120~175kg/m³、水/セメント重量比=0.20~0.65が推奨される。該セメント組成物にはさらに必要により砂、砂利等の骨材が配合される。また、本発明のセメント混和剤は高流動コンクリート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。

30

【0071】

また、本発明のセメント混和剤は、公知のセメント減水剤と併用することが可能である。併用する公知のセメント減水剤としては、例えば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；特開平1-113419号公報の如く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、などのアミノスルホン酸系；などを挙げることができ、これら公知のセメント減水剤の複数の併用も可能である。

【0072】

更に、本発明のセメント混和剤は、以下に例示する様な、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。

40

【0073】

(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・マレイン酸共重合体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またはそれらのコポリマー；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の非イオン性セルローズエーテル類；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピ

50

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また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、スルホン酸基また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；非イオン性セルロースエーテル類；酵母グルカンやキサンタンガム、 β -1,3 グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでもよく、一例を挙げれば、カードラン、バラミロン、バキマン、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およびその四級化合物等。

【0074】

(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。

【0075】

(3) 遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸またはクエン酸、および、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また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、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖などのオリゴ糖、またはデキストリンなどのオリゴ糖、またはデキストランなどの多糖類、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また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)およ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およびその誘導体等。

【0076】

(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；ギ酸およ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。

【0077】

(5) 鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

【0078】

(6) 油脂系消泡剤：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。

【0079】

(7) 脂肪酸系消泡剤：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。

【0080】

(8) 脂肪酸エステル系消泡剤：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エート、天然ワックス等。

【0081】

(9) オキシアルキレン系消泡剤：(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、炭素原子数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)アリールエーテル類；2,4,7,9-テト

10

20

30

40

50

ラメチル - 5 - デシン - 4 , 7 - ジオール、 2 , 5 - ジメチル - 3 - ヘキシ - 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（アリール）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；ポリオキシアルキレンアミド等。

10

【 0 0 8 2 】

（ 1 0 ）アルコール系消泡剤：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、グリコール類等。

【 0 0 8 3 】

（ 1 1 ）アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

【 0 0 8 4 】

（ 1 2 ）リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

20

【 0 0 8 5 】

（ 1 3 ）金属石鹼系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

【 0 0 8 6 】

（ 1 4 ）シリコーン系消泡剤：ジメチルシリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコーン油等。

【 0 0 8 7 】

（ 1 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）、アルカンスルホネート、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またはその塩、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またはその塩、蛋白質材料、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。

30

【 0 0 8 8 】

（ 1 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ンアルコール等の分子内に 6 ~ 3 0 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 ~ 3 0 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 ~ 3 0 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 ~ 3 0 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 ~ 3 0 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 ~ 3 0 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 1 0 モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導體類；アルキル基またはアルコキシ基を置換基として有してもよい、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。

40

【 0 0 8 9 】

（ 1 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。

【 0 0 9 0 】

50

(18) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

【0091】

(19) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

【0092】

(20) 膨張材；エトリンサイト系、石灰系等。

【0093】

その他の公知のセメント添加剤（材）としては、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、セルフベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤、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、ポゾラン、ゼオライト等を挙げることができ、これら公知のセメント添加剤（材）の複数の併用も可能である。

10

【0094】

特に好適な実施形態としては次の(i)～(ii)が挙げられる。

(i) 本発明のセメント混和剤と消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、消泡剤の配合重量比としては、本発明のセメント混和剤に対して0.01～10重量%の範囲が好ましく、用いる消泡剤としては特にオキシアルキレン系消泡剤が好ましい。

(ii) 本発明のセメント混和剤と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、本発明のセメント混和剤とリグニンスルホン酸塩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。

【0095】

20

【実施例】

以下実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。なお、例中特に断わりのない限り%は重量%を、また、部は重量部を表わすものとする。

【0096】

(製造例1：重合体(1)の製造)

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水1698部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25個）1668部、メタクリル酸332部およびイオン交換水500部を混合し、さらに連鎖移動剤としてメルカプトプロピオン酸16.7部を均一に混合することにより、単量体混合物水溶液を調製した。この単量体混合物水溶液および10%過硫酸アンモニウム水溶液184部をそれぞれ4時間で滴下し、滴下終了後更に10%過硫酸アンモニウム水溶液46部を1時間で滴下した。その後1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。そして、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和して重量平均分子量（GPCによるポリエチレングリコール換算；以下、同様とする。）23,800の重合体水溶液からなる本発明の重合体(A)に相当する重合体(1)を得た。

30

【0097】

以下、製造例1と同様の操作を行って、重合体(2)～(6)を製造した。その内容を表1にまとめて示す。

【0098】

40

(製造例2：重合体(7)の製造)

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水1291部、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを平均50モル付加してなるポリエチレングリコールモノアルケニルエーテル1812部、マレイン酸188部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で60℃に昇温した。NC-32W（日宝化学社製 2,2'-アゾビス-2メチルプロピオンアミジン塩酸塩の8.7%品）の1.5%水溶液50部を加え7時間攪拌し、さらに温度を80℃まで上昇後1時間攪拌して重合反応を完結させた。そして、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和して重量平均分子量26,200の重合体水溶液からなる本発明の重合体(B)に相当する重合体(7)を得た。

50

【0099】

以下、製造例2と同様の操作を行って、重合体(8)~(11)を製造した。その内容を表2にまとめて示す。

【0100】

[分子量分布測定条件]

機種 Waters LCM1 (Milleniumシステム)

検出器 Waters 410 RI検出器

溶離液 種類 アセトニトリル/イオン交換水=40/60Vol% (PH 6.0) 10

流量 0.6 (ml/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 20

(モルタル試験)

以上の重合体を組み合わせて、本発明のセメント混和剤または比較となるセメント混和剤をそれぞれ添加したモルタルを調製し、モルタル試験を行った。

【0101】

モルタル試験はいずれも25℃に調温した材料を用いて25℃雰囲気下で行い、試験に使用した材料およびモルタル配合は、以下の通りである。

(配合A)：太平洋セメント社製普通ポルトランドセメント800g、豊浦標準砂400g、本発明のあるいは比較セメント混和剤を含むイオン交換水240gである。各セメント混和剤の添加量(セメントに対する固形分の重量%)を表3に示す。

【0102】 30

(配合B)：水の量を210gに変更した以外、配合Aに準じた。

【0103】

(モルタルフロー値の測定)

モルタルはホバート型モルタルミキサー(型番N-50、ホバート社製)でセメントと砂のみを30秒間低速で空練りした後、上記イオン交換水を添加し3分間中速で混練することにより調製した。得られたモルタルを水平なテーブルに置かれた内径と高さが共に55mmの中空円筒に擦り切りまで充填し、混練開始5分後にこの円筒を静かに垂直に持ち上げた後にテーブルに広がったモルタルの長径と短径を測定し、その平均値をモルタルフロー値とした。以後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置後、上と同様の操作を繰り返す。モルタルフロー値の経時変化を測定した。結果を表3に示す。 40

【0104】

なお、性能評価は、以下に従った。

【0105】

- 1 初期分散性(5分後のモルタルフロー値)：
 - ：80mm以上、×：80mm未満(流動性不足)
- 2 スランプ保持性(60分後のモルタルフロー値)：
 - ：80mm以上、×：80mm未満(流動性不足)

【0106】

【表1】

名称	区分	ホリエチレングリコールモノメタクリレート		マクリル酸	カルボキシル基 の当量数 (meq/g)	分子量
		エチレンオキシドの 平均付加数	(重量%)	(重量%)		
重合体(1)	実施例	25	83.4	16.6	1.93	23800
重合体(2)	比較例	25	92.4	7.6	0.89	32800
重合体(3)	比較例	25	70.0	30.0	3.49	32400
重合体(4)	実施例	25	79.0	21.0	2.44	28600
重合体(5)	比較例	10	79.0	21.0	2.44	33300
重合体(6)	比較例	110	79.0	21.0	2.44	47800

10

【0107】

【表2】

名称	区分	ホリエチレングリコールモノアルケルエーテル		マリン酸	カルボキシル基の 当量数 (meq/g)	分子量
		エチレンオキシドの 平均付加数	(重量%)	(重量%)		
重合体(7)	実施例	50	90.6	9.4	1.62	26200
重合体(8)	比較例	50	96.3	3.7	0.63	26900
重合体(9)	比較例	50	71.9	28.1	4.84	24400
重合体(10)	比較例	10	90.6	9.4	1.62	35500
重合体(11)	比較例	80	90.6	9.4	1.62	29800

20

【0108】

【表3】

区分	重合体(A)		重合体(B)		名称	混合比(重量%)		モルタル試験			性能評価		
	名称	E O鎖長 当量数(meq/g)	カルボキシル基のミリ 当量数(meq/g)	E O鎖長 当量数(meq/g)		カルボキシル基のミリ 当量数(meq/g)	重合体(A)	重合体(B)	配合条件	添加量 (重量%)	フロー値(mm)	初期 分散性	スランプ 保持性
(ブレンド系と単独系の比較)													
実施例1	重合体(1)	2.5	1.93	重合体(7)	50	1.62	50	A	0.13	86	95	94	○
実施例2	重合体(1)	2.5	1.93	重合体(7)	50	1.62	90	A	0.12	101	98	83	○
実施例3	重合体(1)	2.5	1.93	重合体(7)	50	1.62	10	A	0.20	92	145	162	○
比較例1	重合体(1)	2.5	1.93				100	A	0.10	92	76	72	○
比較例2				重合体(7)	50	1.62	0	A	0.20	70	159	176	○
(重合体(A)の酸量の影響)													
実施例4	重合体(1)	2.5	1.93	重合体(7)	50	1.62	80	A	0.12	92	90	85	○
比較例3	重合体(2)	2.5	0.89	重合体(7)	50	1.62	80	A	0.12	60	-	-	×
比較例4	重合体(3)	2.5	3.49	重合体(7)	50	1.62	80	A	0.12	61	-	-	×
(重合体(A)のE O鎖長の影響)													
実施例5	重合体(4)	2.5	2.44	重合体(7)	50	1.62	80	B	0.15	112	103	88	○
比較例5	重合体(5)	1.0	2.44	重合体(7)	50	1.62	80	B	0.15	77	-	-	×
比較例6	重合体(6)	1.10	2.44	重合体(7)	50	1.62	80	B	0.15	63	-	-	×
(重合体(B)の酸量の影響)													
実施例6	重合体(1)	2.5	1.93	重合体(7)	50	1.62	20	A	0.20	94	137	151	○
比較例7	重合体(1)	2.5	1.93	重合体(8)	50	0.63	20	A	0.20	60	-	-	×
比較例8	重合体(1)	2.5	1.93	重合体(9)	50	4.84	20	A	0.20	59	-	-	×
(重合体(B)のE O鎖長の影響)													
実施例6	重合体(1)	2.5	1.93	重合体(7)	50	1.62	20	A	0.20	94	137	151	○
比較例9	重合体(1)	2.5	1.93	重合体(10)	10	1.62	20	A	0.20	66	-	-	×
比較例10	重合体(1)	2.5	1.93	重合体(11)	80	1.62	20	A	0.20	78	-	-	×

【0109】

(結果)

(a) 重合体(1)と重合体(7)は、共にカルボキシル基のミリ当量数とオキシアルキレン基の付加モル数がそれぞれ本発明の好ましい範囲に属するのであるが、これ単独では初期分散性とスランプ保持性の双方を共に満たすことができなかつた。しかしながら、これを混合した実施例1~3、4、6の何れにおいても、初期分散性とスランプ保持性とを

10

20

30

40

50

同時に満たすことができた。

【0110】

(b) しかも、実施例1~4、6における重合体(A)と重合体(B)の配合量は、重合体(A)10~90重量%、重合体(B)が90~10重量%の広きにわたっており、このことは、両成分による相乗効果に他ならない。例えば、実施例3と比較例2との比較によって分かるように、重合体(A)の配合量がわずか10重量%の場合でも、重合体(B)単独の場合の5分後のフロー値が70であるのに対し、これを大きく上回る92という高いフロー値を示し、優れた初期分散性を確保することができた。また、実施例2と比較例1との比較によって分かるように、重合体(B)の配合量がわずか10重量%の場合でも、重合体(A)単独の場合の5分後と30分後のフロー値の差が $92 - 76 = 16$ であるのに対し、 $101 - 98 = 3$ と非常に小さく、優れたスランプ保持性を確保することができた。

10

【0111】

(c) 実施例4と比較例3、4との比較によって分かるように、重合体(A)のカルボキシル基量が1.0~3.0の範囲を越えると、実施例1~4で観察された重合体(A)と重合体(B)との極めて優れた相乗効果が全く表れず、特に初期分散性に劣ることが明らかであった。このことは、本発明によって開示されるカルボキシル基量によってのみ、優れた相乗効果が奏されることを示すものであった。

【0112】

(d) 同様に、比較例5、6では、EO鎖長、即ちエチレンオキシドの平均付加モル数を本発明が開示する範囲外とするだけで、重合体(A)と(B)との相乗効果が全く表れなかった。しかも、従来からEO鎖長とスランプ保持性との相関関係が指摘されていたが、必ずしもEO鎖長が長いことが好ましい訳でなかった。実施例4の結果からも、わずか25の付加モル数でも極めて優れたスランプ保持性が確保できることが明らかとなった。

20

【0113】

(e) 上記(c)と同様に、比較例7、8から重合体(B)の好ましいカルボキシル基量が存在し、この範囲によってのみ重合体(A)と(B)との優れた相乗効果が得られることが判明した。

【0114】

(f) 上記(d)と同様に、比較例9、10から、重合体(B)の好ましいEO鎖長が存在することが判明した。即ち、比較例9、10では、5分後のフロー値がそれぞれ66、78であるのに対し、重合体(A)と(B)とを配合した実施例6では、5分後のフロー値が94であり、極めて高い相乗効果を得ることができた。しかもスランプ保持性にも優れた。

30

【0115】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によるセメント混和剤は、優れた分散性およびスランプ保持性を有した。本発明のセメント混和剤は、一般強度から高強度・超高強度コンクリート製品用のモルタルやコンクリート、さらには自己充填性の要求される高流動コンクリート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有効である。

40

フロントページの続き

(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

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特開平07-267705(JP,A)
特開平10-236859(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 7/00 - 28/36
C04B 103/32