

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6959475号
(P6959475)

(45) 発行日 令和3年11月2日(2021.11.2)

(24) 登録日 令和3年10月11日(2021.10.11)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 24/26 (2006.01) C O 4 B 24/26 D
C O 4 B 28/02 (2006.01) C O 4 B 28/02

請求項の数 16 (全 36 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2021-513553 (P2021-513553)</p> <p>(86) (22) 出願日 令和2年3月24日 (2020.3.24)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2020/013157</p> <p>(87) 国際公開番号 W02020/209057</p> <p>(87) 国際公開日 令和2年10月15日 (2020.10.15)</p> <p>審査請求日 令和3年8月5日 (2021.8.5)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2019-74148 (P2019-74148)</p> <p>(32) 優先日 平成31年4月9日 (2019.4.9)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(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</p> <p>(74) 代理人 110000671 八田国際特許業務法人</p> <p>(72) 発明者 ▲高▼山 猛 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内</p> <p>(72) 発明者 石▲崎▼ 邦彦 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内</p> <p>(72) 発明者 阪本 繁 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】セメント用添加剤、セメント混和剤、セメント組成物、成形体、および成形体の強度向上方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

吸水性樹脂を含む、セメント用添加剤であって、
 前記吸水性樹脂が、ノニオン性非架橋性単量体50モル%以上およびノニオン性架橋性単量体0.1モル%以上含む単量体混合物を重合してなり、
 前記単量体混合物中、アニオン性単量体の含有量が20モル%以下であり、

前記ノニオン性非架橋性単量体が、N-ビニルアシルアミドであることを除く、セメント用添加剤。

【請求項2】

前記吸水性樹脂を、pH12.9の水溶液(ここで、pH12.9の水溶液は、CaSO₄・2H₂O1.72g、Na₂SO₄6.96g、K₂SO₄4.76g、KOH7.12gおよび脱イオン水979.4gを混合した水溶液)に25で2時間浸漬した場合の吸水倍率が20g/g未満である、請求項1に記載のセメント用添加剤。

【請求項3】

前記吸水性樹脂を、前記pH12.9の水溶液に25で28日間浸漬した場合の吸水倍率が20g/g以上である、請求項1または2に記載のセメント用添加剤。

【請求項4】

前記吸水性樹脂の90質量%以上が45~850μmの範囲にある、請求項1~3のいずれか1項に記載のセメント用添加剤。

【請求項5】

10

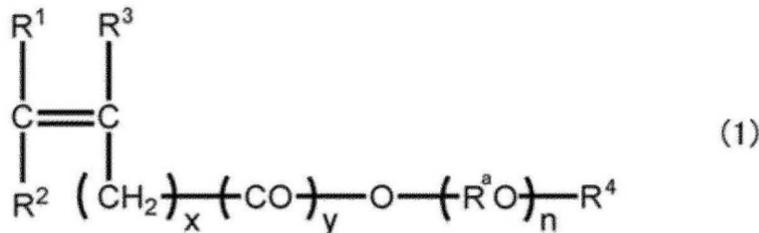
20

前記ノニオン性非架橋性単量体が水溶性である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のセメント用添加剤。

【請求項 6】

前記ノニオン性非架橋性単量体が、(メタ)アクリルアミド系単量体、N-ビニルラクタム系単量体、ヒドロキシ(メタ)アクリレート、不飽和アミン、シアン化ビニル系単量体、および下記一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体；

【化 1】



10

(一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、 R^4 は、水素原子または炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基を表し、 $\text{R}^a \text{O}$ は、同一または異なって、炭素原子数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基を表し、 n は、 $\text{R}^a \text{O}$ で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、 n は 1 ~ 500 の数であり、 x は 0 ~ 2 の整数であり、 y は 0 または 1 である。) からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のセメント用添加剤。

20

【請求項 7】

前記ノニオン性非架橋性単量体が(メタ)アクリルアミド系単量体を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のセメント用添加剤。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のセメント用添加剤、およびセメント分散剤を含む、セメント混和剤。

【請求項 9】

前記セメント分散剤がポリカルボン酸系分散剤である、請求項 8 に記載のセメント混和剤。

30

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のセメント用添加剤、およびセメントを含む、セメント組成物。

【請求項 11】

さらにセメント分散剤を含む、請求項 10 に記載のセメント組成物。

【請求項 12】

前記セメント分散剤がポリカルボン酸系分散剤である、請求項 11 に記載のセメント組成物。

【請求項 13】

吸水性樹脂、およびセメントを含むセメント組成物であって、前記吸水性樹脂は、ノニオン性非架橋性単量体 50 モル%以上およびノニオン性架橋性単量体 0.1 モル%以上含む単量体混合物を重合してなり、前記単量体混合物中、アニオン性単量体の含有量が 20 モル%以下であり、

40

前記ノニオン性非架橋性単量体が、N-ビニルアシルアミドであることを除く、セメント組成物。

【請求項 14】

請求項 10 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のセメント組成物を成形してなる、成形体。

【請求項 15】

セメントを含むセメント組成物を成形してなる成形体の強度向上方法であって、前記セメント組成物に請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のセメント用添加剤を含有させ

50

ることを有する、成形体の強度向上方法。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のセメント用添加剤と、骨材と、を含む、骨材組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セメント用添加剤、セメント混和剤、セメント組成物、成形体、および成形体の強度向上方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

土木建築現場ではセメントが多用され、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などのセメント組成物は、構造材や土台、耐火壁など多目的に使用されその使用量も多い。これらのセメント組成物は、セメントと水との水和反応により、凝集、硬化を経て成形体として強度を発生させる。

【0003】

セメント組成物には種々の特性向上を目的としてセメント用添加剤が添加される。かような添加剤として、吸水性樹脂が知られている。例えば、特許文献 1 には、スルホン酸系単量体を含む単量体成分を重合してなる吸水性樹脂をセメント組成物に添加することが開示されている。このような吸水性樹脂の添加により、施工初期にセメント組成物からの水の蒸発速度が緩慢になり、亀裂が発生しないとしている。

20

【0004】

また、特許文献 2 では、吸水性樹脂をセメント組成物に添加するにあたり、硬化前の生コンクリートを生コンクリートの製造工場から建設現場に運搬する際に運搬時間を要するため、当該運搬中に吸水性樹脂が飽和吸水量に達してしまうという問題点に鑑み、徐溶性/加水分解性の樹脂で吸水性樹脂の表面を被覆して得られる吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いる技術を開示している。

【0005】

なお、セメント用添加剤に関する先行技術としては、他に特許文献 3 ~ 5 がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開昭 63 - 291840 号公報

【特許文献 2】特開平 1 - 261250 号公報

【特許文献 3】特開平 09 - 002854 号公報

【特許文献 4】特開平 10 - 101392 号公報

【特許文献 5】特開平 10 - 1343 号公報

【発明の概要】

【0007】

40

セメント組成物を成形して得られる成形体の性能の中で、最も重要な特性の一つが強度である。強度は大きく早期強度と長期強度に分類される。早期強度は、養生期間が主に数日程度の強度を示し、早期強度が高いと工期の短縮化や工事の省力化に繋がる。一方、長期強度は、養生期間が主に 28 日以降の強度を示し、コンクリートの耐久性と直結し構造物には欠かせない性能となる。このため、セメント組成物を成形して得られる成形体の長期強度が高いことは非常に重要である。

【0008】

また、硬化前の生コンクリートは、生コンクリートの製造工場から建設現場まで運搬され、打設場所にてポンプ圧送されて、型枠内に充填される。ポンプ圧送時に、セメント組成物の流動性が低すぎたり、粘性が高すぎると、輸送に長時間を要してしまったり、ひど

50

いは配管内でセメント組成物が閉塞するという問題が発生する。そのため、作業性の観点から、打設時のセメント組成物は粘性が低く、流動性が高いことが好ましい。

【0009】

そこで、本発明は、打設時等の添加初期にはセメント組成物の粘性が低く、また流動性が高く、かつ、添加によりコンクリート等の成形体の長期強度が向上するセメント用添加剤を提供することを目的とする。

【0010】

本発明は、吸水性樹脂を含む、セメント用添加剤であって、吸水性樹脂が、ノニオン性非架橋性単量体50モル%以上およびノニオン性架橋性単量体0.1モル%以上含む単量体混合物を重合してなり、単量体混合物中、アニオン性単量体の含有量が20モル%以下

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

<セメント用添加剤>

本発明の第一実施形態は、吸水性樹脂を含む、セメント用添加剤であって、吸水性樹脂が、ノニオン性非架橋性単量体50モル%以上およびノニオン性架橋性単量体0.1モル%以上含む単量体混合物を重合してなり、単量体混合物中、アニオン性単量体の含有量が20モル%以下である、セメント用添加剤である。

【0012】

本実施形態のセメント用添加剤によれば、添加によっても初期のセメント組成物の粘性が変化しにくい。このため、打設時にセメント組成物を扱いやすく、また、ポンプ圧送しやすく、作業性が向上する。また、本実施形態のセメント用添加剤によれば、添加により長期養生期間経過後（例えば、28日後）のコンクリート等の成形体の長期強度が向上する。

20

【0013】

本実施形態のセメント用添加剤を用いることで、初期のセメント組成物の流動性が高く、粘性が低い一方、成形体の長期強度が顕著に向上する。このような優れた効果は、本発明の吸水性樹脂が、水添加直後（例えば、2時間程度まで）は高い吸水性能を発現せずに、時間経過後に吸水能を発揮し、かつ、時間経過後には高い吸水性能を発現することに起因するものと考えられる。

30

【0014】

第一実施形態において用いられる吸水性樹脂は、単量体混合物中、アニオン性単量体の含有量が20モル%以下である。アニオン性単量体の含有量が20モル%を超えると、初期、例えば、水添加後5分で吸水性能が発現し始める（後述の比較製造例1参照）。しかしながら、水が吸水性樹脂に吸水されることで、セメント組成物の粘度が急激に上昇し、また、セメント組成物の流動性を向上させるために分散剤の添加量を大幅に増加させる必要が生ずる（後述の比較例9～16）。一方、単量体混合物中、アニオン性単量体の含有量が20モル%以下で、かつ、ノニオン性非架橋性単量体50モル%以上およびノニオン性架橋性単量体0.1モル%以上であることで、初期、例えば、水添加後5分での吸水性能はあまり高くない。また、添加2時間経過後も急激な吸水性能を発揮しない（後述の実施例参照）。このため、セメント組成物中の水の吸水性樹脂による吸水量が低く、また、少量のセメント分散剤添加で、添加初期のセメント組成物の粘性/流動性が維持される。ゆえに、施工者の作業効率性や、ポンプ圧送が円滑に行われる。一方、本発明者らは、単量体混合物中、アニオン性単量体の含有量が20モル%以下で、かつ、ノニオン性非架橋性単量体50モル%以上およびノニオン性架橋性単量体0.1モル%以上であることで、成形体の長期強度が向上することを見出した。本実施形態の吸水性樹脂は、緩やかに吸水性能を発揮するために、打設時から養生期間に至る期間に緩やかに周囲の水を吸収する。これにより、成形体からの水分の逸散を防ぐ。また、セメントは水和反応で強度を発現するため、水分が不足すると十分な反応が行われず、強度が期待するほど十分に発現しない。吸水性樹脂が打設後に水を蓄えることで、養生期間中に残存未水和物に吸水性樹脂

40

50

から水が供給され、セメントの水和率が向上し、コンクリートの強度が向上するものと考えられる。アニオン性単量体の含有量が少ない重合体であっても高い吸水性能が発揮されるという知見は、吸水性樹脂を構成するアニオン性単量体中のアニオン性基の反発によって吸水性能が発揮されると従来考えられてきたことから鑑みると、大変意外な事実である。ノニオン性単量体が主成分である重合体が経時で吸水性能がなぜ発揮されるのかについての詳細なメカニズムは不明である。

【 0 0 1 5 】

以下、セメント用添加剤について詳細に説明する。

【 0 0 1 6 】

本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上、Y以下」を意味する。

10

【 0 0 1 7 】

本明細書において、「～酸（塩）」は「～酸および/またはその塩」を意味する。「（メタ）アクリル」は「アクリルおよび/またはメタクリル」を意味する。

【 0 0 1 8 】

[吸水性樹脂]

本明細書において「吸水性樹脂」とは、E R T 4 4 1 . 2 - 0 2 により規定される水膨潤性（C R C）が5 g / g 以上であり、および可溶成分が5 0 質量%以下である高分子ゲル化剤をいう。「E R T」は、E D A N A（欧州不織布工業会（European Disposables and Nonwovens Associations）の略称）が制定している、欧州標準（実質的な世界標準）の吸水性樹脂の測定法（EDANA Recommended Test Methods）の略称である。本明細書では、特に断りのない限り、2 0 0 2 年版のE R T に準拠して、吸水性樹脂の物性を測定する。

20

【 0 0 1 9 】

吸水性樹脂は、p H 1 2 . 9 の水溶液5 0 m L に2 5 で2 時間浸漬した場合の吸水倍率が2 0 g / g 未満であることが好ましく、1 8 g / g 未満であることがより好ましく、1 7 . 0 g / g 未満であることがさらにより好ましい。このような特性を有することで、セメント用添加剤添加初期には粘性が低く、また流動性が高く、作業性に優れる。なお、p H 1 2 . 9 の水溶液に2 5 で2 時間浸漬した場合の吸水倍率は、低ければ低いほど好ましく、その下限は特に限定されるものではないが、通常5 g / g 以上となる。

【 0 0 2 0 】

本明細書においてp H 1 2 . 9 の水溶液は、C a S O ₄ · 2 H ₂ O 1 . 7 2 g、N a ₂ S O ₄ 6 . 9 6 g、K ₂ S O ₄ 4 . 7 6 g、K O H 7 . 1 2 g および脱イオン水9 7 9 . 4 g を混合した水溶液である。p H 1 2 . 9 の水溶液は、セメントを含む場合に強アルカリになることを模したセメント模擬液である。このため、当該水溶液によって、セメント用添加剤を含むセメント組成物に水を添加した際の吸水性樹脂の挙動を模倣することができる。

30

【 0 0 2 1 】

また、p H 1 2 . 9 の水溶液に2 5 で2 8 日間浸漬した場合の吸水性樹脂の吸水倍率は例えば、1 0 g / g 以上であり、長期強度向上の観点からは、2 0 g / g 以上であることが好ましく、3 0 g / g 以上であることがより好ましく、3 1 g / g 以上であることがさらにより好ましく、3 5 g / g 以上であることが特に好ましい。なお、p H 1 2 . 9 の水溶液に2 5 で2 8 日間浸漬した場合の吸水倍率は、高ければ高いほど好ましく、その上限は特に限定されるものではないが、通常5 0 g / g 以下であり、4 5 g / g 以下であることが好ましい。

40

【 0 0 2 2 】

吸水性樹脂は粉末であることが好ましく、粉末の形状としては、球状やその凝集物でも、含水ゲル又は乾燥重合体に対して粉碎工程を経て得られた不定形（破砕状）でもよいが、不定形（破砕状）であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

吸水性樹脂（粉末）の粒度分布は、長期強度が一層向上することから、その9 0 質量%

50

以上が45～850 μmの範囲にあることが好ましく、100～850 μmの範囲であることがより好ましく、250～850 μmの範囲、更に250～700 μmの範囲、更に250～600 μmの範囲であることがさらにより好ましい。吸水性樹脂(粉末)の平均粒子径が大きくなることで、水の徐放性が高まり、長期強度が一層向上するものと考えられる。また、吸水性樹脂(粉末)の平均粒子径が上記上限以下であることで、耐凍結融解抵抗性の点から好ましい。

【0024】

吸水性樹脂(粉末)の質量平均粒径(D50)は、欧州特許第0349240号に開示された「Average Particle Diameter and Distribution of Particle Diameter」と同様の方法で測定することができる。即ち、目開き850 μm、710 μm、600 μm、500 μm、420 μm、300 μm、212 μm、150 μm、106 μm、45 μmを有するJIS標準篩(JIS Z8801-1(2000))または相当する篩を用いて、粒子状吸水剤10gを分級し、各篩上に残った吸水性樹脂および全篩を通過した吸水性樹脂の質量をそれぞれ測定する。振動分級器(IIDA SIEVE SHAKER、TYPE:ES-65型、SER.No.0501)により、5分間、分級を行ない、残留百分率Rを対数確率紙にプロットすることで粒度分布が得られる。そして、R=50質量%に相当する粒子径を質量平均粒径(D50)として読み取り平均粒子径とすることができる。

10

【0025】

吸水性樹脂中の残存単量体量は、1000質量ppm以下であることが好ましく、500質量ppm以下であることがより好ましく、400質量ppm以下であることがさらにより好ましい。残存単量体量が上記上限以下であることで、セメント組成物に添加した際に安全性が高い。残存単量体量は、少なければ少ないほど好ましいが、通常5質量ppm以上となる。

20

【0026】

残存単量体量の低減方法は、従来公知の方法を用いることができ、例えば、重合後に還元性物質を添加するなどの方法を用いることができる。ここで、残存単量体量は、吸水性樹脂中に残存している単量体量を意味する。また、還元性物質としては、燐系還元剤、硫黄系還元剤(特に含酸素硫黄系還元剤)などの無機還元剤;アスコルビン酸などの有機還元剤が例示できる。

30

【0027】

残存単量体量は、ERT410.2-02に従い、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液200mlに対して、吸水性樹脂1.0gを添加し、500rpmで1時間攪拌した後の溶解したモノマー量(単位;質量ppm)をHPLC(高速液体クロマトグラフィー)を用いて測定された値を採用する。

【0028】

吸水性樹脂は、ノニオン性非架橋性単量体50モル%以上およびノニオン性架橋性単量体0.1モル%以上含む単量体混合物を重合してなる。単量体混合物は、吸水性樹脂の主成分である重合体を形成する重合性単量体全体を指すものであり、重合体を形成する単量体合計が100モル%となる。そして、単量体混合物は、少なくとも、ノニオン性非架橋性単量体と、ノニオン性架橋性単量体とを含む。また、ノニオン性非架橋性単量体およびノニオン性架橋性単量体の双方が重合性の単量体(不飽和二重結合を有する単量体)である。ノニオン性架橋性単量体は、例えば不飽和二重結合を2以上有し、主鎖同士を架橋する役割を果たす単量体である。

40

【0029】

また、単量体混合物中、アニオン性単量体の含有量が20モル%以下である。

【0030】

換言すれば、吸水性樹脂は、ノニオン性非架橋性単量体由来の構成単位50モル%以上およびノニオン性架橋性単量体由来の構成単位0.1モル%以上を有し、かつ、アニオン性単量体由来の構成単位が20モル%以下である。なお、ノニオン性非架橋性単量体由来

50

の構成単位、ノニオン性架橋性単量体由来の構成単位、アニオン性単量体由来の構成単位は、各単量体の製造仕込み時のモル比と一致するものと考えてよい。すなわち、他の形態は、吸水性樹脂を含む、セメント用添加剤であって、吸水性樹脂が、ノニオン性非架橋性単量体由来の構成単位50モル%以上およびノニオン性架橋性単量体由来の構成単位0.1モル%以上を有し、かつ、アニオン性単量体由来の構成単位が20モル%以下である、セメント用添加剤である。

【0031】

また、本発明の好適な形態は、吸水性樹脂を含む、セメント用添加剤であって吸水性樹脂が、ノニオン性非架橋性単量体50質量%以上およびノニオン性架橋性単量体0.1質量%以上含む単量体混合物を重合してなり、単量体混合物中、アニオン性単量体の含有量が20質量%以下である、セメント用添加剤である。

10

【0032】

(ノニオン性非架橋性単量体)

ノニオン性非架橋性単量体は、吸水性樹脂を構成する単量体成分の主成分である。ノニオン性非架橋性単量体は、単量体中、不飽和二重結合を一つ有するものを指す。

【0033】

ノニオン性非架橋性単量体は、本発明の効果を一層発揮することができるので、水溶性であることが好ましい。以下、水溶性のノニオン性非架橋性単量体を水溶性ノニオン性非架橋性単量体とも称する。ここで、水溶性ノニオン性非架橋性単量体における「水溶性」とは、25℃で水100gに対して5g以上溶解することを指す。水溶性ノニオン性非架橋性単量体は、25℃で水100gに対して、10g以上溶解することが好ましく、50g以上溶解することがより好ましく、100g以上溶解することがさらに好ましい。

20

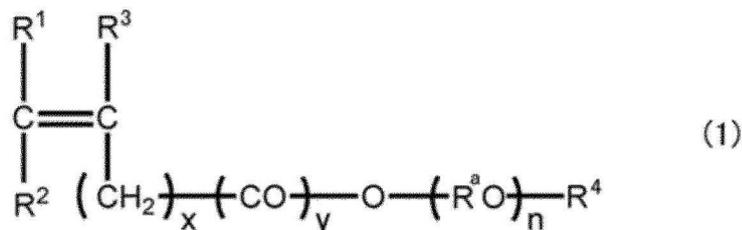
【0034】

ノニオン性非架橋性単量体としては、単量体中、不飽和二重結合を一つ有するものであれば、特に限定されるものではない。ノニオン性非架橋性単量体は、好適にはN-ビニルアシルアミドを除く。ノニオン性非架橋性単量体としては、具体的には、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチル(メタ)アクリルアミド、N-モノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ヒドロキシメチル(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(メタ)アクリルアミド系単量体；N-ビニルピロリドン等のN-ビニルラクタム系単量体；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシペンチル等のヒドロキシ(メタ)アクリレート；N-(2-ジメチルアミノエチル)(メタ)アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の不飽和アミン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；下記一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体；

30

【0035】

【化1】



40

【0036】

(一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、 R^4 は、水素原子または炭素原子数1~30の炭化水素基を表し、 $R^a O$ は、同一または異なって、炭素原子数2~18のオキシアルキレン基を表し、 n は、 $R^a O$ で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、 n は1~500の数であり、 x は0~2の整数であり、 y は0または1である。)等が挙げられる。これらは単独または

50

2種以上混合して用いることができる。

【0037】

上記一般式(1)において、 R^4 は水素原子または炭素原子数1~30の炭化水素基を表す。ここで、炭素原子数1~30の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~30のアルキル基(脂肪族アルキル基や脂環式アルキル基)、炭素原子数1~30のアルケニル基、炭素原子数1~30のアルキニル基、炭素原子数6~30の芳香族基などが挙げられる。中でも、炭化水素基としてはアルキル基であることが好ましく、脂肪族アルキル基であることがより好ましい。本発明の効果を一層発現させ得る点で、 R^4 は、好ましくは、水素原子または炭素原子数1~20の炭化水素基であり、より好ましくは、水素原子または炭素原子数1~12の炭化水素基であり、さらに好ましくは、水素原子または炭素原子数1~10の炭化水素基であり、特に好ましくは、水素原子または炭素原子数1~6のアルキル基である。上記一般式(1)において、 n は1~500の数であるが、好ましくは10~300であり、より好ましくは、10~100である。 R^aO は、同一または異なって、炭素原子数2~18のオキシアルキレン基を表し、好ましくは炭素原子数2~8のオキシアルキレン基であり、より好ましくは炭素原子数2~4のオキシアルキレン基である。 R^aO の付加形態は、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態であってもよい。なお、親水性と疎水性と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が必須成分として含まれることが好ましく、オキシアルキレン基全体の50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、オキシアルキレン基全体の90モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましく、オキシアルキレン基全体の100モル%がオキシエチレン基であることが特に好ましい。上記一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体は、従来公知の方法によって製造することができる。

10

20

【0038】

さらに、長時間経過後の吸水性能に優れることから、ノニオン性非架橋性単量体が、 pH 12.9の水溶液に25で24時間浸漬した場合に加水分解しても良い。ノニオン性非架橋性単量体が24時間経過後に強アルカリ条件下で加水分解を起こすことで、時間経過後(例えば2時間後)に吸水性能を発現するといった特性になりやすい。ここで、ノニオン性非架橋性単量体が、 pH 12.9の水溶液に25で24時間浸漬した場合に加水分解を起こしていることは、水溶液を液体クロマトグラフィ(LC)を用いた測定結果によって確認することができる。このような加水分解をするノニオン性非架橋性単量体としては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシペンチル等のヒドロキシ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

30

【0039】

また、初期には吸水性能が抑制されることから、ノニオン性非架橋性単量体が、 pH 12.9の水溶液に25で2時間浸漬した場合に加水分解しないことが好ましい。ここで、加水分解しないとは、加水分解した割合(加水分解率)が5質量%以下であることを指す。2時間で加水分解を起こさないことで、ノニオン性非架橋性単量体が構造を維持しているため、初期に吸水性能を発現しにくくなる。このような初期に加水分解しないノニオン性非架橋性単量体としては、アクリルアミド、 N,N -ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

40

【0040】

また、時間経過後の吸水性能に優れることから、ノニオン性非架橋性単量体が、(メタ)アクリルアミド系単量体、ヒドロキシ(メタ)アクリレート、および上記一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、(メタ)アクリルアミド系単量体を含むことがより好ましく、(メタ)アクリルアミドを含むことがさらに好ましく、アクリルアミドを含むことが特に好ましい。さらに、ノニオン性非架橋性単量体が(メタ)アクリルアミドのみであってもよいし、アクリルアミドのみであってもよい。また、他の好

50

適な形態は、ノニオン性非架橋性単量体が、(メタ)アクリルアミド系単量体および上記一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体を組み合わせて用いる形態である。

【0041】

単量体混合物中、ノニオン性非架橋性単量体の含有量は50モル%以上である。ノニオン性非架橋性単量体の含有量が、50モル%以上であることで、添加によっても初期のセメント組成物の粘性/流動性が変化しにくい。単量体混合物中、ノニオン性非架橋性単量体の含有量は、初期には吸水性能が抑制されることから、好ましい順に、75モル%以上、80モル%以上、85モル%以上、90モル%以上、93モル%以上、95モル%以上、97モル%以上、98モル%以上、99モル%以上である。単量体混合物中、ノニオン性非架橋性単量体の含有量の上限は、吸水性能を確保する観点から、99.9モル%以下であることが好ましく、99.85モル%以下であることがより好ましい。なお、単量体混合物中の各単量体の含有量は小数点第2位まで求めた値を採用する。

10

【0042】

(ノニオン性架橋性単量体)

ノニオン性架橋性単量体は、2個以上の重合性不飽和基を有する単量体である。ノニオン性架橋性単量体によって架橋構造(架橋体)が形成され、吸水性能が向上する。

【0043】

ノニオン性架橋性単量体は、本発明の効果を一層発揮することができるので、水溶性であることが好ましい。以下、水溶性のノニオン性架橋性単量体を水溶性ノニオン性架橋性単量体とも称する。ここで、水溶性ノニオン性架橋性単量体における「水溶性」とは、25で水100gに対して5g以上溶解する単量体を指す。水溶性ノニオン性架橋性単量体は、25で水100gに対して10g以上溶解することが好ましく、50g以上溶解することがより好ましく、100g以上溶解することがさらに好ましい。

20

【0044】

ノニオン性架橋性単量体としては、特に限定されるものではないが、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物であることが好ましく、例えば、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系単量体；ジエチレングリコールジアクリレートなどの(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、トリメチルロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレート；トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどのシアヌール酸又はイソシアヌール酸のアリルエステル；等が挙げられる。これらは単独または2種以上混合して用いることができる。

30

【0045】

これらの中でも、ノニオン性架橋性単量体としては、(メタ)アクリルアミド系単量体、シアヌール酸又はイソシアヌール酸のアリルエステルおよび多官能(メタ)アクリレートであり、好適なノニオン性非架橋性単量体が(メタ)アクリルアミド系単量体であり、また長期強度も向上することから、ノニオン性架橋性単量体についても(メタ)アクリルアミド系単量体を含むことが好ましく、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミドを含むことがより好ましく、N,N'-メチレンビスアクリルアミドを含むことがさらに好ましい。さらに、ノニオン性架橋性単量体が(メタ)アクリルアミド系単量体のみであってもよいし、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミドのみであってもよいし、N,N'-メチレンビスアクリルアミドのみであってもよい。

40

【0046】

ノニオン性架橋性単量体の単量体混合物中の含有量は、0.1モル%以上である。ノニオン性架橋性単量体の含有量が0.1モル%以上であることで、本発明の効果が発現する。添加初期のセメント組成物の粘性が低く、長期強度に優れるという本発明の効果が一層奏されることから、ノニオン性架橋性単量体の単量体混合物中の含有量は、好ましい順に

50

、0.15モル%以上、0.2モル%以上、0.5モル%以上である。添加初期のセメント組成物の粘性が低いという観点からは、ノニオン性架橋性単量体の単量体混合物中の含有量は、0.8モル%以上であってもよく、1.0モル%以上であってもよい。高密度な架橋構造を有することで、吸水性樹脂が保持した水をセメント組成物に徐々に放出することができ、長期強度が向上すると考えられる。また、ノニオン性架橋性単量体の単量体混合物中の含有量は、吸水性能の観点から、8.0モル%以下であることが好ましく、5.0モル%以下であることがより好ましく、3.0モル%以下であることがさらに好ましい。

【0047】

尚、ノニオン性架橋性単量体は、重合工程前の調製後のノニオン性非架橋性単量体水溶液に全量添加してもよく、一部を重合開始後に添加してもよい。

10

【0048】

(アニオン性単量体)

アニオン性単量体とは、単量体中にアニオン性官能基またはその塩の基を有する単量体を指す。アニオン性官能基とは、カウンターイオンが解離してアニオンとなる(アニオン化する)官能基を意味する。

【0049】

アニオン性官能基またはその塩の基としては、例えば、スルホン酸(塩)基、硫酸(塩)基、リン酸(塩)基、ホスホン酸(塩)基、カルボン酸(塩)基(カルボキシル基またはその塩の基)等が挙げられる。

20

【0050】

アニオン性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ビニルスルホン酸、アリルトルエンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-スルホエチルメタクリル酸Na、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロパンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルフォスフェート、リン酸モノ(2-ヒドロキシエチル)メタクリル酸エステル、リン酸モノ(2-ヒドロキシエチル)アクリル酸エステル、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートアシッドリン酸エステル等のアニオン性不飽和単量体およびこれらの塩が挙げられる。

30

【0051】

アニオン性単量体の単量体混合物中の含有量は、20モル%以下である。アニオン性単量体の単量体混合物中の含有量が20モル%を超えると、初期、例えば、水添加5分で吸水性樹脂による吸水が起こり、セメント組成物の粘度が急激に上昇する。初期の流動性および粘性の確保の観点から、アニオン性単量体の単量体混合物中の含有量は、好ましい順に10モル%未満、5モル%以下、4モル%以下、3モル%以下、2モル%以下、1モル%以下であり、0モル%である(すなわち、アニオン性単量体を含まない)ことが最も好ましい。

【0052】

本実施形態においては、ノニオン性単量体、アニオン性単量体の他、カチオン性単量体を含んでいてもよい。カチオン性単量体とは、単量体中にカチオン性官能基またはその塩の基を有する単量体を指す。カチオン性官能基とは、カウンターイオンが解離してカチオンとなる(カチオン化する)官能基を意味する。

40

【0053】

カチオン性単量体としては、第四級化N-ビニルイミダゾール、第四級化N-アリルイミダゾール、第四級化4-ビニルピリジン、第四級化1-[2-(アクリロイルオキシ)エチル]-1H-イミダゾール、1-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]-1H-イミダゾールおよびこれらの塩が挙げられる。

【0054】

50

本実施形態においては、カチオン性単量体の単量体混合物中の含有量は、20モル%以下であることが好ましく、好ましい順に10モル%未満、5モル%以下、4モル%以下、3モル%以下、2モル%以下、1モル%以下であり、0モル%である（すなわち、カチオン性単量体を含まない）ことが最も好ましい。

【0055】

本発明の好適な形態は、吸水性樹脂が、イオン性単量体（アニオン性単量体およびカチオン性単量体）を含まない、すなわち、吸水性樹脂がノニオン性非架橋性単量体およびノニオン性架橋性単量体を重合してなる形態である。

【0056】

（吸水性樹脂の製造方法）

吸水性樹脂の製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法により製造することができる。吸水性樹脂を得るための重合方法として、噴霧重合、液滴重合、バルク重合、沈殿重合、水溶液重合又は逆相懸濁重合等を挙げることができるが、ここでは、一例として、水溶液重合を用いた製造方法を挙げる。

【0057】

（1）単量体混合物水溶液の調製工程

本工程は、重合体を構成する各単量体を溶媒である水に溶解させて単量体混合物水溶液を調製する工程である。

【0058】

各単量体は、一括で添加しても、順番に添加してもよい。ここで、水溶液とは、水分散液も含む概念である。単量体混合物水溶液には、必要により微量成分（キレート剤、界面活性剤、分散剤等）等のセメント用添加剤を構成する成分を含んでいてもよい。

【0059】

単量体混合物水溶液における「水溶液」とは、溶媒の100質量%が水に限定されず、水溶性有機溶剤（例えば、アルコール等）を0～30質量%、好ましくは0～5質量%を併用してもよく、本発明ではこれらを水溶液として扱う。

【0060】

（2）水溶液重合工程

水溶液重合は、分散溶媒を用いずに単量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許第4625001号、同第4873299号、同第4286082号、同第4973632号、同第4985518号、同第5124416号、同第5250640号、同第5264495号、同第5145906号、同第5380808号、欧州特許第0811636号、同第0955086号、同第0922717号等に関示されている。

【0061】

上記重合時における単量体水溶液の濃度については、特に制限がないが、20質量%～飽和濃度以下が好ましく、25～80質量%がより好ましく、30～70質量%が更に好ましい。該濃度が20質量%以上であることで、生産性の低下を抑制できる。尚、単量体のスラリー（水分散液）での重合は物性の低下が見られるため、飽和濃度以下で重合を行うことが好ましい。

【0062】

重合工程においては、上記で得られた単量体混合物水溶液に重合開始剤が添加される。

【0063】

使用される重合開始剤は、重合形態によって適宜決定され、特に限定されないが、例えば、光分解型重合開始剤、熱分解型重合開始剤、レドックス系重合開始剤等が挙げられる。これらの重合開始剤によって、重合が開始される。

【0064】

上記光分解型重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物等が挙げられる。具体的にはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、*p*-メチルベンゾイン、*p*-フェニルベンゾイン、アントラキノン、メチル

10

20

30

40

50

アントラキノ、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトン、ベンジルジアセチルアセトフェノン、ベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、ジフェニルジスルフィド、テトラメチルチウラムスルフィド、-クロルメチルナフタレン、アントラセン、ヘキサクロロプタジエン、ペンタクロロプタジエン、ミヒラーズケトン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1,2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等がある。

かかる光分解型重合開始剤は市販品でもよく、チバ・スペシャルティケミカルズの商品名イルガキュア(登録商標)184(ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン)、イルガキュア(登録商標)2959(1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン)などが例示できる。

10

【0065】

また、上記熱分解型重合開始剤としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、t-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物；2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド等のアゾ化合物等が挙げられる。

20

【0066】

更に、上記レドックス系重合開始剤としては、例えば、上記過硫酸塩や過酸化物にL-アスコルビン酸や亜硫酸水素ナトリウム等の還元性化合物を併用した系が挙げられる。

【0067】

また、上記光分解型重合開始剤と熱分解型重合開始剤とを併用してもよい。更に、紫外線、電子線、線等の活性エネルギー線を単独で、あるいは上記重合開始剤と併用しても良い。

【0068】

上記重合開始剤の使用量は、上記単量体に対して、0.0001~1モル%が好ましく、0.0005~0.5モル%がより好ましい。

30

【0069】

重合工程は、常圧、減圧、加圧のいずれでも行うことができるが、好ましくは常圧(又はその近傍、通常 ± 10 mmHg)で行われる。また、重合開始時の温度は、使用する重合開始剤の種類にもよるが、15~130が好ましく、20~120がより好ましい。

【0070】

このようにしてゲル状架橋重合体を得られる。

【0071】

(3)ゲル粉碎工程

本工程は、上記重合工程等(特に水溶液重合)を経て得られる、ゲル状架橋重合体(以下、「含水ゲル」と称する)をゲル粉碎し、粒子状の含水ゲル(以下、「粒子状含水ゲル」と称する)を得る任意の工程である。

40

【0072】

使用できるゲル粉碎機は、特に限定されないが、例えば、バッチ式又は連続式 of 双腕型ニーダー等、複数の回転攪拌翼を備えたゲル粉碎機、1軸押出機、2軸押出機、ミートチヨッパー等が挙げられる。中でも、先端に多孔板を有するスクリュ-型押出機が好ましく、例えば、特開2000-063527号公報に開示されたスクリュ-型押出機が挙げられる。

【0073】

(4)乾燥工程

50

本工程は、上記重合工程等を経て得られる含水ゲルを乾燥して乾燥重合体を得る工程である。尚、上記重合工程が水溶液重合である場合、含水ゲルの乾燥前及び/又は乾燥後に、ゲル粉碎（細粒化）が行われる。また、乾燥工程で得られる乾燥重合体（凝集物）はそのまま粉碎工程に供給されてもよい。

【0074】

乾燥方法としては、特に限定されず、種々の方法を採用することができる。具体的には、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、疎水性有機溶媒での共沸脱水乾燥、高温の水蒸気を用いた高湿乾燥等が挙げられ、これらの1種又は2種を併用することもできる。乾燥温度は100～300が好ましく、120～250がより好ましい。また、乾燥時間としては、含水ゲルの表面積や含水率、乾燥機の種類等に依存するが、例えば、1分間～5時間が好ましい。

10

【0075】

（5）粉碎・分級工程

本工程は、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体を、粉碎及び/又は分級して、好ましくは特定粒度の吸水性樹脂を得る工程である。尚、上記（3）ゲル粉碎工程とは、粉碎対象物が乾燥工程を経ている点で異なる。また、粉碎工程後の吸水性樹脂を粉碎物と称することもある。

【0076】

粒度の制御は、重合工程、ゲル粉碎工程、又は乾燥工程の粉碎・分級工程で行うことができるが、特に乾燥後の分級工程で行うことが好ましい。

20

【0077】

[その他の成分]

セメント用添加剤は、吸水性樹脂を主成分とする。ここで、主成分とは、セメント用添加剤の80質量%以上であることを指し、好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、最も好ましくは98質量%以上である（上限は100質量%、すなわち、吸水性樹脂のみからなるセメント用添加剤）。なお、本発明でいう吸水性樹脂は、得られた重合体に何らかの化学的修飾（表面修飾等）がなされた吸水性樹脂も含む。好ましくは、吸水性樹脂は、上記単量体混合物を重合してなる重合体のみからなる吸水性樹脂である。

【0078】

セメント用添加剤には、吸水性樹脂の他、吸水性樹脂の安定化などを目的として、界面活性剤、着色防止剤、還元剤等を、それぞれ0～10質量%、好ましくは0.1～1質量%含有してもよい。

30

【0079】

<セメント混和剤>

本発明の第二実施形態は、第一実施形態のセメント用添加剤およびセメント分散剤を含む、セメント混和剤である。両者を組み合わせて用いることで、セメント組成物に添加した際に、セメント分散剤の添加量が少ない領域であってもセメントの分散性が担保されるとともにセメント組成物の粘性が低く維持され、また、成形体の長期強度が向上する。

【0080】

セメント分散剤としては、従来公知のセメント分散剤を用いることができる。セメント分散剤としては、例えば、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のポリアルキルアリアルスルホン酸塩系；メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のメラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系；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芳香族アミノスルホン酸塩系；リグニンスルホン酸塩、変性リグニンスルホン酸塩等のリグニンスルホン酸塩系；ポリスチレンスルホン酸塩系等の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；特公昭59-18338号公報、特開平7-223852号公報に記載されるような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、（メタ）アクリル酸系単量体、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体から得られる共重合体；特開平10-236858号公報、特開2001-2204

40

50

17号公報、特開2002-121055号公報、特開2002-121056号公報、特開2018-111622号公報に記載のような不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体、マレイン酸系単量体または(メタ)アクリル酸系単量体から得られる共重合体等の分子中に(ポリ)オキシアルキレン基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；特開2006-52381号公報に記載のような(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、リン酸モノエステル系単量体、およびリン酸ジエステル系単量体から得られる共重合体等の分子中に(ポリ)オキシアルキレン基とリン酸基とを有する各種リン酸系分散剤、特表2008-517080号公報に記載のリン酸系分散剤などが挙げられる。中でも、セメント分散剤としては、本発明の効果が一層奏されることから、ポリカルボン酸系分散剤を用いることが好ましい。セメント分散剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

10

【0081】

セメント混和剤中のセメント分散剤と、セメント用添加剤との含有質量比としては、1：0.1～10であることが好ましく、1：0.5～5であることがより好ましい。

【0082】

<セメント組成物>

本発明の第三実施形態は、第一実施形態のセメント用添加剤およびセメントを含む、セメント組成物である。

【0083】

また、本発明の他の実施形態は、吸水性樹脂、およびセメントを含むセメント組成物であって、吸水性樹脂は、ノニオン性非架橋性単量体50モル%以上およびノニオン性架橋性単量体0.1モル%以上含む単量体混合物を重合してなり、前記単量体混合物中、アニオン性単量体の含有量が20モル%以下である、セメント組成物である。

20

【0084】

セメント組成物中の、セメント用添加剤(または吸水性樹脂)の含有割合としては、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得る。このような含有割合としては、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100質量部に対するセメント用添加剤(または吸水性樹脂)の含有割合として、好ましくは0.01～10質量部であり、より好ましくは0.02～5質量部であり、さらに好ましくは0.05～3質量部である。このような含有割合とすることにより、低い粘性、高い流動性、強度の増大等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。

30

【0085】

セメント組成物は、好ましくは、水を含む。セメント組成物は、好ましくは、骨材を含む。

【0086】

セメントとしては、任意の適切なセメントを採用し得る。このようなセメントとしては、例えば、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、ピ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)などが挙げられる。さらに、セメント組成物には、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、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏が添加されていても良い。本発明のセメント組成物に含まれるセメントは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

40

【0087】

セメント組成物においては、その1m³あたりの単位水量、セメント使用量、および水/セメント比としては任意の適切な値を設定し得る。このような値としては、好ましくは

50

、単位水量が $100 \text{ kg/m}^3 \sim 185 \text{ kg/m}^3$ であり、使用セメント量が $250 \text{ kg/m}^3 \sim 800 \text{ kg/m}^3$ であり、水/セメント比(質量比) = $0.1 \sim 0.7$ であり、より好ましくは、単位水量が $120 \text{ kg/m}^3 \sim 180 \text{ kg/m}^3$ であり、使用セメント量が $270 \text{ kg/m}^3 \sim 800 \text{ kg/m}^3$ であり、水/セメント比(質量比) = $0.12 \sim 0.65$ である。

【0088】

骨材としては、細骨材(砂等)や粗骨材(砕石等)などの任意の適切な骨材を採用し得る。このような骨材としては、例えば、砂(陸砂等)、砕石、水砕スラグ、再生骨材が挙げられる。また、このような骨材として、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も挙げられる。

10

【0089】

セメント組成物は、好ましくは、セメント分散剤を含む。すなわち、本発明の好適な実施形態は、第一実施形態のセメント用添加剤、セメント、およびセメント分散剤を含むセメント組成物である。セメント分散剤としては第二実施形態の欄に記載したものと同様である。

【0090】

セメント組成物中のセメント分散剤と、セメント用添加剤との含有質量比としては、 $1:0.1 \sim 10$ であることが好ましく、 $1:0.5 \sim 5$ であることがより好ましい。セメント組成物中のセメント分散剤の含有割合は、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得るが、例えば、セメント100質量部に対して $0.01 \sim 10$ 質量部である。

20

【0091】

セメント組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他のセメント添加剤を含有することができる。このような他のセメント添加剤としては、例えば、以下の(1)~(12)に例示するような他のセメント添加剤が挙げられる。(1)水溶性高分子物質：メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の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トガム、 β -1,3グルカン類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)硬化遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸、クエン酸等のオキシカルボン酸もしくはその塩；グルコース、フラクトース、ガラクトース、マンノース、キシロース、アラビノース、リボース、異性化糖などの単糖類；マルトース、シュークロース、ラクトースなどの二糖類；ラフィノースなどの三糖類；デキストリンなどのオリゴ糖；エリスリトール、キシリトール、D-アラビニトール、L-アラビニトール、リビトール、ボレミトール、ペルセイトール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトール、D-トレイトール、L-トレイトール、D-イジトール、D-グリシドール、D-エリトロ-D-ガラクト-オクチトールなどの糖または糖アルコール；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)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)オキシアルキレン系消泡剤：ジエチレングリコールヘプチルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類；ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類；(ポリ)オキシアルキレン脂肪酸エステル類；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；ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンラウリルアミン(プロピレンオキシド1~20モル付加、エチレンオキシド1~20モル付加物等)、アルキレンオキシドを付加させた硬化牛脂から得られる脂肪酸由来のアミン(プロピレンオキシド1~20モル付加、エチレンオキシド1~20モル付加物等)等のポリオキシア

30

40

50

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。(6)オキシアルキレン系以外の消泡剤：鉱油系、油脂系、脂肪酸系、脂肪酸エステル系、アルコール系、アミド系、リン酸エステル系、金属石鹸系、シリコーン系等の消泡剤。(7)AE剤：樹脂石鹸、飽和又は不飽和脂肪酸、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)、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、タンパク質材料、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。(8)その他界面活性剤：各種アニオン性界面活性剤；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。(9)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。(10)防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。(11)ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。(12)膨張材；エトリンサイト系、石炭系等。

10

【0092】

その他の公知のセメント添加剤としては、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。これら公知のセメント添加剤(材)は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。また、その他のセメント添加剤はその添加目的を考慮してセメント組成物中に適当量配合される。

20

【0093】

セメント組成物は、レディーミクストコンクリート、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得る。セメント組成物は、中流動コンクリート(スランプ値が22~25cmのコンクリート)、高流動コンクリート(スランプ値が25cm以上で、スランプフロー値が50~70cmのコンクリート)、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り得る。

【0094】

セメント組成物は、構成成分を任意の適切な方法で配合して調整すれば良い。例えば、構成成分をミキサー中で混練する方法などが挙げられる。

30

【0095】

<骨材組成物>

本発明の第四実施形態は、第一実施形態のセメント用添加剤および骨材を含む、骨材組成物である。両者を組み合わせて用いることで、セメント組成物に添加した際に、均一性が良好となる。骨材としては上記第三実施形態のセメント組成物の欄に記載した骨材を用いることができる。

【0096】

骨材組成物中のセメント用添加剤と、骨材と、の含有質量比は、目的に応じて、任意の適切な含有割合を採用し得る。このような含有割合としては、骨材100質量部に対するセメント用添加剤(または吸水性樹脂)の含有割合として、好ましくは0.01~10質量部であり、より好ましくは0.02~5質量部である。

40

【0097】

<成形体>

本発明の第五実施形態は、セメント組成物を成形してなる、成形体である。

【0098】

成形体の形成は、特に制限なく、従来公知の方法により行われる。成形方法としては、例えば、セメント組成物を型枠に流し込み、型枠ごと、養生を行い、その後脱型する方法や、セメント組成物を型枠に流し込んだ後、型枠から脱型した成形体に対して養生を行う方法などが挙げられる。

50

【 0 0 9 9 】

養生の方法は特に限定されず、水中養生、封緘養生、気中養生のいずれであってもよい。また、養生剤を塗って養生しても良い。

【 0 1 0 0 】

第五実施形態の成形体は、長期間の使用に耐えるため、種々の用途に利用可能である。具体的には、例えば、ビルなどの建造物；柱、杭、側溝などのコンクリート構造体などが挙げられる。

【 0 1 0 1 】

< 成形体の強度向上方法 >

本発明の第六実施形態は、セメントを含むセメント組成物を成形してなる成形体の強度向上方法であって、セメント組成物に第一実施形態のセメント用添加剤を含有させることを有する、成形体の強度向上方法である。

【 0 1 0 2 】

成形体の強度としては、セメント用添加剤添加前の成形体の強度と比較して、100%を超えればよく、103%以上となることが好ましく、105%以上となることがより好ましく、109%以上となることがさらにより好ましい。なお、セメント用添加剤添加後の成形体の強度は下記実施例に記載の方法により27日間封緘養生して測定した値を採用する。

【 実施例 】

【 0 1 0 3 】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いる場合があるが、特に断りがない限り、「質量部」あるいは「質量%」を表す。また、特記しない限り、各操作は、室温(25)、常圧で行われる。

【 0 1 0 4 】

〔 製造例 1 〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド29.9g、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.0974gおよび水45.6gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリルアミドおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリルアミド99.85モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.15モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液12.53gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液12.01gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化したのち、130で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500μmおよび250μmのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500μmの篩を通過し、目開き250μmの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850μmの範囲にあった。さらに、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100~850μmの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【 0 1 0 5 】

〔 製造例 2 〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド59.34g、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.647gおよび水191.51gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリルアミドおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリルアミド99.49モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.51モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液24.89gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液23.86gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80まで昇温させ、30分間熟成を行なった

10

20

30

40

50

。得られたゲル状重合体をカッターを用いて細分化したのち、130 で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500 μmおよび250 μmのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500 μmの篩を通過し、目開き250 μmの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850 μmの範囲にあった。さらに、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100~850 μmの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0106】

〔製造例3〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド58.73g、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.276gおよび水191.96gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリルアミドおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリルアミド99.00モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.00モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45 に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液24.66gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液23.64gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80 まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80 まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体をカッターを用いて細分化したのち、130 で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500 μmおよび250 μmのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500 μmの篩を通過し、目開き250 μmの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850 μmの範囲にあった。さらに、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100~850 μmの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0107】

〔製造例4〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド33.53g、ヒドロキシエチルメタクリレート25.43g、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.039gおよび水200.55gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレートおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリルアミド70.00モル%、ヒドロキシエチルメタクリレート29.00モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.00モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45 に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液20.05gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液19.4gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80 まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80 まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化したのち、130 で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500 μmおよび250 μmのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500 μmの篩を通過し、目開き250 μmの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850 μmの範囲にあった。さらには、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100~850 μmの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0108】

〔製造例5〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド42.4g、ヒドロキシエチルアクリレート16.45g、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.15gおよび水196.34gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレートおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリルアミド80.00モル%、ヒドロキシエチルメタクリレート19.00モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.00モル%である。重合開始後発熱し、10分後に80 まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80 まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化した

10

20

30

40

50

のち、130 で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500 μmおよび250 μmのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500 μmの篩を通過し、目開き250 μmの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850 μmの範囲にあった。さらには、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100~850 μmの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0109】

〔製造例6〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド58.73g、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.276gおよび水191.96gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリルアミドおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリルアミド99.00モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.00モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45 に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液24.66gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液23.64gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80 まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80 まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化したのち、130 で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き710 μmおよび500 μmのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き710 μmの篩を通過し、目開き500 μmの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850 μmの範囲にあった。さらには、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100~850 μmの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0110】

〔製造例7〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド58.73g、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.276gおよび水191.96gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリルアミドおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリルアミド99.00モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.00モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45 に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液24.66gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液23.64gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80 まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80 まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化したのち、130 で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き250 μmおよび125 μmのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き250 μmの篩を通過し、目開き125 μmの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850 μmの範囲にあった。さらには、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100~850 μmの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0111】

〔製造例8〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド47.92g、アクリル酸10.8g、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.283gおよび水191.27gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリル酸、アクリルアミドおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリル酸18.00モル%、アクリルアミド81.00モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.00モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45 に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液24.77gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液23.96gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80 まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80 まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化したのち、130 で3時間熱風乾燥し、ミ

10

20

30

40

50

キサーで粉碎したのち、目開き500 μ mおよび250 μ mのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500 μ mの篩を通過し、目開き250 μ mの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850 μ mの範囲にあった。さらには、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100~850 μ mの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0112】

〔製造例9〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド53.86g、アクリル酸4.96g、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.18gおよび水191.2gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリル酸、アクリルアミドおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリル酸9.00モル%、アクリルアミド90.00モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.00モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液24.81gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液2.4gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化したのち、130で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500 μ mおよび250 μ mのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500 μ mの篩を通過し、目開き250 μ mの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850 μ mの範囲にあった。さらには、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100~850 μ mの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0113】

〔製造例10〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド56.31g、アクリル酸2.4g、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.286gおよび水191.18gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリル酸、アクリルアミドおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリル酸4.00モル%、アクリルアミド95.00モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド1.00モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液24.82gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液2.401gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化したのち、130で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500 μ mおよび250 μ mのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500 μ mの篩を通過し、目開き250 μ mの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850 μ mの範囲にあった。さらには、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100~850 μ mの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0114】

〔製造例11〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド60.87g、トリアリルイソシアヌレート2.13gおよび水186.37gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリルアミドおよびトリアリルイソシアヌレートからなる単量体混合物中、アクリルアミド99.00モル%、トリアリルイソシアヌレート1.00モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液2.6gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液2.492gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化したのち、130で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎し

10

20

30

40

50

たのち、目開き500 μm および250 μm のJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500 μm の篩を通過し、目開き250 μm の篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850 μm の範囲にあった。さらには、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100~850 μm の範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0115】

〔製造例12〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド3.8g、ヒドロキシエチルアクリレート6.21g、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)の水酸基にエチレンオキシドを付加(エチレンオキシドの平均付加モル数50)させたものを51.99g、トリアリルイソシアヌレート1.0gおよび水229.02gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)の水酸基にエチレンオキシドを付加(エチレンオキシドの平均付加モル数50)させたもの、およびトリアリルイソシアヌレートからなる単量体混合物中、アクリルアミド40モル%、ヒドロキシエチルアクリレート40モル%、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)の水酸基にエチレンオキシドを付加(エチレンオキシドの平均付加モル数50)させたもの17モル%、およびトリアリルイソシアヌレート3モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液4.096gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液3.927gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化したのち、130で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500 μm および250 μm のJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500 μm の篩を通過し、目開き250 μm の篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850 μm の範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0116】

〔製造例13〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド1.34g、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)の水酸基にエチレンオキシドを付加(エチレンオキシドの平均付加モル数50)させたものを61.31g、トリアリルイソシアヌレート0.35gおよび水234.19gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリルアミド、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)の水酸基にエチレンオキシドを付加(エチレンオキシドの平均付加モル数50)させたもの、およびトリアリルイソシアヌレートからなる単量体混合物中、アクリルアミド40モル%、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)の水酸基にエチレンオキシドを付加(エチレンオキシドの平均付加モル数50)させたもの57モル%、およびトリアリルイソシアヌレート3モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液1.44gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液1.381gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化したのち、130で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500 μm および250 μm のJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500 μm の篩を通過し、目開き250 μm の篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850 μm の範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0117】

〔製造例14〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド3.83g、ヒドロキシエ

10

20

30

40

50

チルアクリレート₂を6.25g、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)の水酸基にエチレンオキシドを付加(エチレンオキシドの平均付加モル数50)させたものを52.38g、ジエチレングリコールジアクリレート₂を0.54gおよび水228.96gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)の水酸基にエチレンオキシドを付加(エチレンオキシドの平均付加モル数50)させたもの、およびジエチレングリコールジアクリレート₂からなる単量体混合物中、アクリルアミド40モル%、ヒドロキシエチルアクリレート40モル%、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)の水酸基にエチレンオキシドを付加(エチレンオキシドの平均付加モル数50)させたもの17モル%、およびジエチレングリコールジアクリレート₂3モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液4.126gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液3.956gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化したのち、130で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500μmおよび250μmのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500μmの篩を通過し、目開き250μmの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850μmの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

10

【0118】

20

〔製造例15〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにヒドロキシエチルアクリレート₂を52.8g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム₂を9.44g、ジエチレングリコールジアクリレート₂を0.68gおよび水207.37gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、ヒドロキシエチルアクリレート₂、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム₂、およびジエチレングリコールジアクリレート₂からなる単量体混合物中、ヒドロキシエチルアクリレート₂90モル%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム₂9モル%、およびジエチレングリコールジアクリレート₂1モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液15.21gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液14.58gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体(含水ゲル)をカッターを用いて細分化したのち、130で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500μmおよび250μmのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500μmの篩を通過し、目開き250μmの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45~850μmの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

30

【0119】

〔比較製造例1〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド₂41.06g、アクリル酸₂18.74g、N,N-メチレンビスアクリルアミド₂0.19gおよび水91.20gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリル酸₂、アクリルアミド₂およびN,N-メチレンビスアクリルアミド₂からなる単量体混合物中、アクリル酸₂31.00モル%、アクリルアミド₂68.85モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド₂0.15モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45に加熱し、2%過硫酸ナトリウム水溶液24.80gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液23.99gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体をカッターを用いて細分化したのち、130で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500μmおよび250μmのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き50

40

50

0 μmの篩を通過し、目開き250 μmの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45～850 μmの範囲にあった。さらには、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100～850 μmの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0120】

〔比較製造例2〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド41.06g、アクリル酸18.74g、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.19gおよび水91.20gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリル酸、アクリルアミドおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリル酸31.00モル%、アクリルアミド68.85モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.15モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45℃に加熱し、2%過硫酸ナトリウム水溶液24.80gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液23.99gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80℃まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80℃まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体をカッターを用いて細分化したのち、130℃で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち分級を行った。分級は、特開2015-048386号公報の[117]～[119]と同様の操作で実施し、粉末状吸水性樹脂を得た。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。粉末状吸水性樹脂の平均粒子径は50 μmであった。なお、比較製造例2、3の平均粒子径は以下のようにして測定した；レーザー回折式粒度分布装置HORIBA社製LA-920を使用し、分布形態：標準、粒子径基準：体積、グラフ形態：棒グラフ、に設定した後、試料バスにメタノールを入れて空気抜き及び光軸調整を行った。次にサンプルを試料バスに入れ、サンプルを投入したと同時に、超音波を2分かけた後、透過率が81～88%になるようサンプル濃度を調整した。測定は、サンプル濃度調整後、再度超音波処理を2分行った後に実施した。

【0121】

〔比較製造例3〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド41.06g、アクリル酸18.74g、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.19gおよび水91.20gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリル酸、アクリルアミドおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリル酸31.00モル%、アクリルアミド68.85モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.15モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45℃に加熱し、2%過硫酸ナトリウム水溶液24.80gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液23.99gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80℃まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80℃まで昇温させ、30分間熟成を行なった。得られたゲル状重合体をカッターを用いて細分化したのち、130℃で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち分級を行った。分級は、特開2015-048386号公報の[123]～[125]と同様の操作で実施し、粉末状吸水性樹脂を得た。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。粉末状吸水性樹脂の平均粒子径は15 μmであった。

【0122】

〔比較製造例4〕

1000mlの円筒型セパラブルフラスコにアクリルアミド59.99g、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.013gおよび水191.07gを仕込み、均一に溶解させた。ここで、アクリルアミドおよびN,N-メチレンビスアクリルアミドからなる単量体混合物中、アクリルアミド99.99モル%、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.01モル%である。フラスコ内を窒素置換したのち、湯浴上で45℃に加熱し、1%過硫酸ナトリウム水溶液24.87gおよび0.1%L-アスコルビン酸水溶液24.06gを添加し、攪拌を停止して重合させた。重合開始後発熱し、10分後に80℃まで上昇した。液温の上昇が停止した時点で浴温を80℃まで昇温させ、30分間熟成を行なった

。得られたゲル状重合体（含水ゲル）をカッターを用いて細分化したのち、130 で3時間熱風乾燥し、ミキサーで粉碎したのち、目開き500 μmおよび250 μmのJIS標準篩を用いて篩分し、目開き500 μmの篩を通過し、目開き250 μmの篩上に残った粉末状吸水性樹脂を採取した。粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が45～850 μmの範囲にあった。さらには、粉末状吸水性樹脂は、90質量%以上が100～850 μmの範囲にあった。この粉末状吸水性樹脂をセメント用添加剤として用いた。

【0123】

[吸水試験方法]

CaSO₄・2H₂Oを1.72 g、Na₂SO₄を6.96 g、K₂SO₄を4.76 g、KOHを7.12 g、脱イオン水を979.4 g 混合し、吸水試験用の溶液を調製した（pH12.9）。

10

【0124】

粉末状吸水性樹脂約0.2 gを正確に秤量し（質量W1（g））、4cm×5cmの不織布製のティーバッグの中に入れ、ヒートシールにより封入した。このティーバッグを、ガラス製で規定容量が50 mLのスクリュ管に入れ、吸水試験用の溶液50 mL中に室温（25 ）、常圧で所定の時間（5分、2時間、28日間）まで浸漬した。次いで、ティーバッグの端をピンセットでつかんでティーバッグを引き上げ、ティーバッグの一面を下にしてキムタオル（日本製紙クレシア株式会社製）の上に乗せて5秒間静置した。次いで、反対の面を下にしてキムタオルの上に乗せて5秒間静置することにより液切りを行った後、上記ティーバッグの質量（W2（g））を測定した。別途、同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、そのときのティーバッグの質量（W3（g））をブランクとして求めた。次式に従って算出した吸水倍率を吸液能力とした。

20

【0125】

【数1】

吸水倍率（g/g）=（W2（g）-W3（g））/W1（g）

【0126】

下記表1に各粉末状吸水性樹脂の吸水倍率を記載した。

【0127】

【表 1】

セメント用添加剤	吸水倍率(g/g)			
	5分	2時間	5日間	28日間
製造例 1	11.8	16.5	37.3	38
製造例 2	12.2	16.9	38	39.5
製造例 3	9.7	13.4	29.3	31.4
製造例 4	13.1	17.6	26.7	29.9
製造例 5	13.3	17.9	27.4	30.2
製造例 6	9.5	13	28	31.4
製造例 7	11	14.2	29.9	31.5
製造例 8	17.1	19.6	29.8	32
製造例 9	15.9	19	29.1	31.8
製造例 10	14.1	18.1	30.3	31.5
製造例 11	10.6	12.8	27.4	29.4
製造例 12	8.9	13	30.3	34
製造例 13	9.3	13.2	28	32.8
製造例 14	9.3	13	30	34.4
製造例 15	15.9	19.1	29	32.9
比較製造例 1	24.4	28.4	31.5	31.5
比較製造例 2	24.9	27.8	31.4	31.4
比較製造例 3	27.5	30.5	31.4	31.4
比較製造例 4	15.1	22.1	35	39

【0128】

以上の結果から、製造例 1 ~ 15 の粉末状吸水性樹脂は、5分経過後には、吸水倍率が 20 g / g 以下であり、また、2時間経過後であっても、20 g / g 未満であった一方、28日経過後は 29 g / g 以上の高い吸水倍率を有するものであった。一方、比較製造例

10

20

30

40

50

1～3の粉末状吸水性樹脂は、5分経過後にすでに吸水倍率が20g/gを超えるものとなっていた。また、比較製造例4の粉末状吸水性樹脂は、5分経過後には20g/g以下であったが、2時間経過後には20g/gを超えるものとなっていた。この結果から、製造例1～15の粉末状吸水性樹脂は、水添加初期（おおよそ2時間程度まで）は、吸水性能があまり高くない一方、時間経過により、高い吸水性能を発揮することがわかる。

【0129】

なお、粉末状吸水性樹脂は、上記吸水性試験方法により、5分浸漬後の吸水倍率が20g/g以下であることが好ましく、15g/g以下であることがより好ましく、13g/g以下であることがより好ましく、12g/g以下であることがさらにより好ましく、11g/g以下であることが特に好ましく、10g/g以下であることが最も好ましい。

10

【0130】

〔製造例A：セメント分散剤の製造〕

ジムロート冷却管、テフロン（登録商標）製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器にイオン交換水80.0部を仕込み、250rpmで攪拌下、窒素を200mL/分で導入しながら70℃まで加温した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル（エチレンオキシドの平均付加モル数9個）133.4部、メタクリル酸26.6部、メルカプトプロピオン酸1.53部およびイオン交換水106.7部の混合溶液を4時間かけて滴下し、それと同時に過硫酸アンモニウム1.19部とイオン交換水50.6部の混合溶液を5時間かけて滴下した。滴下完了後1時間、70℃に保って重合反応を完結させた。そして、水酸化ナトリウム水溶液で中和して、セメント分散剤である重合体を含むポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た（固形分約46.0質量％）。

20

【0131】

〔製造例B：セメント分散剤の製造〕

ジムロート冷却管、テフロン（登録商標）製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器に、3-メチル-3-ブテン-1-オール（イソプレノール）の水酸基にエチレンオキシドを付加（エチレンオキシドの平均付加モル数50）させたもの（以下、IPN-50と称す）（80%水溶液）198.2部、アクリル酸0.32部、過酸化水素水（2%水溶液）12.47部、イオン交換水44.75部を仕込み、250rpmで攪拌下、窒素を200mL/分で導入しながら58℃まで加温した。次に、アクリル酸27.12部、イオン交換水108.5部からなる混合溶液を3時間かけ滴下し、それと同時にL-アスコルビン酸0.74部、3-メルカプトプロピオン酸1.61部、イオン交換水86.31部からなる混合溶液を3時間30分かけて滴下した。滴下完了後1時間、58℃に保って重合反応を完結させた。そして、水酸化ナトリウム水溶液で中和して、セメント分散剤である重合体を含むポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た（固形分約48.0質量％）。

30

【0132】

〔製造例C：セメント分散剤の製造〕

特開2018-111622号公報の製造例C-1の製造方法にしたがってセメント分散剤である重合体を含むポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た（固形分約40質量％）。

40

【0133】

〔製造例D：セメント分散剤の製造〕

特開2018-111622号公報の製造例C-3の製造方法にしたがってセメント分散剤である重合体を含むポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た（固形分約40質量％）。

【0134】

〔製造例E：セメント分散剤の製造〕

特開2018-111622号公報の製造例C-4の製造方法にしたがってセメント分散剤である重合体を含むポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た（固形分約40質量％）。

50

【0135】

〔製造例F：セメント分散剤の準備〕

分散剤としてマイティ150（ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、花王社製、固形分約40質量%）を用いた。

【0136】

〔製造例G：セメント分散剤の準備〕

分散剤としてマスターポゾリスNo.8（リグニンスルホン酸化合物、BASFジャパン社製、固形分約100質量%）を用いた。

【0137】

〔製造例H：セメント分散剤の製造〕

特表2008-517080号公報記載の方法に準じて縮合反応を行い、ポリエチレングリコール（エチレンオキシドの平均付加モル数：20モル）モノフェニルエーテルとフェノキシエタノールホスフェートのホルムアルデヒドによる縮合によって、ポリエチレングリコール（エチレンオキシドの平均付加モル数：20モル）モノフェニルエーテルとフェノキシエタノールホスフェートの比率が30/70（モル%）、重量平均分子量（Mw）が25000の縮合体を含有するリン酸系分散剤の水溶液を得た。

【0138】

〔評価方法1：モルタル試験と強度試験方法〕

JIS-R5201-1997に準拠した機械練り用練混ぜ機、さじ、フローテーブル、フローコーンおよび突き棒を使用した。この際、特記しない限りは、JIS-R5201-1997に準拠してモルタル試験を行なった。

【0139】

モルタル（セメント組成物）の配合は、太平洋セメント社製普通ポルトランドセメント587g（下記添加された吸水性樹脂は含まない量）、JIS-R5201-1997に準拠したセメント強さ試験用標準砂1350g、製造例A～Hで得た共重合体水溶液（セメント分散剤）と消泡剤とを含むイオン交換水264.1g（セメント100質量部に対する共重合体固形分含有量は0.11～0.31質量部、下記表2）および粉末状吸水性樹脂である。粉末状吸水性樹脂は、予めセメント100質量部に対して0.3質量部（実施例12、13では0.1質量部）添加し、セメントと混合させた。消泡剤は、気泡がモルタル組成物の分散性に及ぼす影響を避けることを目的に添加し、空気量が4.0%以下になるようにした。具体的にはオキシアルキレン系消泡剤を、共重合体に対して0.1%になるような量で使用した。なお、モルタルの空気量が4.0%より大きい場合には、空気量が4.0%以下になるように消泡剤の添加量を調節した。

【0140】

モルタルは、室温（ 20 ± 2 ）にてホバート型モルタルミキサー（型番N-50、ホバート社製）を用いて、4分30秒間で調製した。具体的には、練り鉢に規定量のセメントおよび粉末状吸水性樹脂を入れ、練混ぜ機に取り付け低速で始動させた。パドルを始動させて15秒後に規定量のセメント分散剤および消泡剤を含んだ水を15秒間で入れた。その後、砂を入れ、低速で30秒間練混ぜた後、高速にして、引き続き30秒間練混ぜを続けた。練り鉢を練混ぜ機から取り外し、120秒間練混ぜを休止した後、再度練り鉢を練混ぜ機へ取り付け、高速で60秒間練混ぜた後（1番始めに低速で始動させてから4分30秒後）、さじで左右各10回かき混ぜた。練混ぜたモルタルをフローテーブル上に置いたフローコーンに2層に分けて詰める。各層は、突き棒の先端がその層の約1/2の深さまで入るように、全面にわたって各々15回突き、最後に不足分を補い、表面をならし、1番始めに低速で始動させてから6分後に、フローコーンを垂直に持ち上げた後、テーブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均値をフロー値とした。

【0141】

モルタル空気量の測定は、500mlのメスシリンダーにモルタルを投入し、重量と体積を測定し、測定した体積と、投入した重量のモルタルの空気量が0%の際の体積との差

10

20

30

40

50

分を空気量として算出した。

【0142】

フロー値と空気量を測定した後、型枠にモルタルまたはコンクリートを流し込み、圧縮強度試験用試料を作製し、以下の条件にて、28日後の圧縮強度を測定した。

【0143】

供試体作製：50mm×100mm

供試体養生1（28日封緘）：温度約20℃、湿度60%、恒温恒湿空気養生を24時間行った後、型枠から脱型し、モルタル表面と外部との水のやりとりができない様に供試体をポリフィルムで包んだ後、ポリ袋に入れ密閉し、27日間封緘養生を実施した。

【0144】

供試体養生2（28日気中）：温度約20℃、湿度60%、恒温恒湿空気養生を24時間行った後、型枠から脱型し、供試体をそのまま同じ環境下に静置し、27日間気中養生を実施した。

【0145】

供試体研磨：供試体面研磨（供試体研磨仕上げ機使用）

圧縮強度測定：自動圧縮強度測定器（前川製作所）

[評価方法2：ロート流下試験方法]

ポンプ圧送時の配管通過性評価として、モルタルのロート流下試験を実施した。モルタルが途中で閉塞することなく、しかも短時間で流下したものは配管通過性が良好と判断した。ロート流下試験の具体的な方法は以下のとおりである。

【0146】

土木学会基準JSC E - F 5 4 1に規定されたJ14ロート（上端内径70mm、下端内径14mm、高さ392mm）の下端にゴム栓をし、台で鉛直に支持した。次に、流出したモルタル量を計測するための電子はかりをJ14ロート下端の下方に設置した。

【0147】

得られたモルタルをJ14ロート上面まで流し込み上面をならした。次に、ゴム栓を外してモルタルを流出させ、モルタル流出開始より1200g流下するまでの時間をストップウォッチで計測し、これをロート流下時間とした。

【0148】

下記表2に各実施例、比較例の結果を記載した。なお、28日強度の欄における%は、同一のセメント用分散剤のセメント用添加剤を添加しない場合の数値を100%としたときの各強度の%である。具体的には、実施例1～13、比較例9、17は比較例1を、実施例14、比較例10は比較例2を、実施例15、比較例11は比較例3を、実施例16、比較例12は比較例4を、実施例17、比較例13は比較例5を、実施例18、比較例14は比較例6を、実施例19、比較例15は比較例7を、実施例20、比較例16は比較例8を、それぞれ100%としたときの各強度の%である。

【0149】

10

20

30

【 表 2 - 2 】

実施例	セメント用分散剤		セメント用添加剤	フロ一値 mm	空気量 %	流下時間 s	28日強度			
	種類	質量部/セメント100質量部					封緘 N/mm ²	気中 N/mm ²		
21	製造例 A	0.12	0.3	191	2.2	8.4	64.4	109	49.9	117
22	製造例 B	0.12	0.3	190	2.2	8.9	64.4	109	49.3	116
23	製造例 C	0.12	0.3	197	2.3	8.9	64.4	109	49.4	116
24	製造例 A	0.12	0.3	194	2.7	9.2	64.5	109	50.0	118
25	製造例 B	0.12	0.3	195	2.9	8.9	64.7	109	50.0	117
26	製造例 C	0.12	0.3	192	3	10.2	65	110	49.7	117
27	製造例 A	0.12	0.3	192	3	9	64	108	49.9	117
28	製造例 B	0.12	0.3	192	2.3	9.9	65.1	110	50.4	118
29	製造例 C	0.12	0.3	193	2.4	8.9	65.2	111	50.4	119
30	製造例 D	0.12	0.3	190	2.4	9	65.9	112	51.0	120
31	製造例 E	0.12	0.3	192	2.8	9.4	65	110	50.5	119
32	製造例 F	0.18	0.3	193	2.3	9.1	63.9	108	50.6	119
33	製造例 G	0.18	0.3	197	2.2	9.9	65	110	49.9	117
34	製造例 H	0.18	0.3	196	2.3	10	65.1	110	50.1	118
35	製造例 A	0.12	0.3	192	2.8	12	63.9	108	48.0	113

【 0 1 5 1 】

10

20

30

40

【 表 2 - 3 】

比較例	セメント用分散剤		セメント用添加剤		フロ一値 mm	空気量 %	流下時間 s	28日強度	
	種類	質量部/セメント100質量部	種類	質量部/セメント100質量部				封緘 N/mm ²	気中 N/mm ²
1	製造例 A	0.11	-	-	195	2	6.8	59.1	42.5
2	製造例 B	0.11	-	-	200	1.2	7.5	59.2	42.6
3	製造例 C	0.11	-	-	196	2	7.3	59	42.5
4	製造例 D	0.11	-	-	195	1.9	7.5	59	42.5
5	製造例 E	0.11	-	-	193	1.9	7.2	59.2	42.6
6	製造例 F	0.15	-	-	200	1.9	7.5	59	42.6
7	製造例 G	0.15	-	-	199	2	8	59.1	42.6
8	製造例 H	0.15	-	-	199	2	8.3	59.2	42.6
9	製造例 A	0.25	比較製造例 1	0.3	187	2.2	20.5	67.4	49.3
10	製造例 B	0.22	比較製造例 1	0.3	200	2	30	65.1	49.0
11	製造例 C	0.22	比較製造例 1	0.3	193	2	29	66.1	48.0
12	製造例 D	0.22	比較製造例 1	0.3	196	2.1	28.5	65.5	48.0
13	製造例 E	0.22	比較製造例 1	0.3	197	2.1	29	66.3	48.6
14	製造例 F	0.31	比較製造例 1	0.3	200	2.1	29	66.1	48.6
15	製造例 G	0.31	比較製造例 1	0.3	199	1.9	29.5	66.8	48.6
16	製造例 H	0.3	比較製造例 1	0.3	199	1.9	28	66.3	48.6
17	製造例 A	0.19	比較製造例 4	0.3	200	2	21	74.1	57.7

【 0 1 5 2 】

以上の結果より、実施例のセメント用添加剤を用いたセメント組成物は、セメント用添加剤を添加していない比較例 1 ~ 8 と同等の分散剤量で同等のフロ一値が得られた。また、同等のフロ一値（流動性）となるセメント組成物においては、実施例のセメント用添加

10

20

30

40

50

剤を用いたセメント組成物では、比較例 9 ~ 17 のセメント用添加剤を用いたセメント組成物と比較して少ないセメント分散剤量であった。また、実施例のセメント用添加剤を用いたセメント組成物は、流下時間が短いことから、粘性が低く、ポンプ圧送性に優れることがわかった。また、実施例のセメント用添加剤を用いたセメント組成物は、セメント用添加剤を添加していない比較例 1 ~ 8 と比較して 28 日の封緘および気中養生での強度が向上した。

【 0 1 5 3 】

なお、封緘養生、気中養生は実構造物の養生条件となる。封緘養生は、構造物の内部、気中養生は構造物の表面の強度を示していると考えられる。実施例のセメント組成物は、セメント用添加剤を添加しない比較例と比較して、封緘・気中養生での強度向上効果が著しく高くなっていることから、実構造物での強度向上が期待される。

10

【 0 1 5 4 】

一方、アニオン性単量体が単量体混合物中 20 モル% を超える粉末状吸水性樹脂（比較製造例 1）を用いた比較例 9 ~ 16、およびノニオン性架橋性単量体が単量体混合物中 0.1 モル% 未満である粉末状吸水性樹脂（比較製造例 4）を用いた比較例 17 では、同等のフロー値（流動性）を得るためには分散剤を多く配合する必要がある。また、比較例 9 ~ 17 のセメント組成物は、流下時間が長いことから、粘性が高く、作業の点で劣る結果となった。

【 0 1 5 5 】

[評価方法 3 : コンクリート試験と強度試験方法]

20

セメントとして普通ポルトランドセメント（太平洋セメント社製）、細骨材として大井川水系産陸砂、粗骨材として青海産砕石、混練水として水道水を用い、セメント：382 kg/m³、水：172 kg/m³、細骨材：796 kg/m³、粗骨材：930 kg/m³、細骨材率（細骨材/細粗骨材+粗骨材）（容積比）：47%、セメント用分散剤および粉末状吸水性樹脂 下記表 3 に記載の配合比、水/セメント比（質量比）= 0.45 の配合にてセメント組成物を調製した。なお、粉末状吸水性樹脂は、予めセメント 100 質量部に対して 0.3 質量部添加して、セメントと混合させた。

【 0 1 5 6 】

なお、セメント組成物の温度が 20 の測定温度になるように、測定に使用する材料、強制練りミキサー、測定器具類を上記の測定温度雰囲気下で調温し、混練および各測定は上記の測定温度雰囲気下で行った。また、セメント組成物中の気泡がセメント組成物の流動性に及ぼす影響を避けるために、必要に応じてオキシアルキレン系消泡剤を用い、空気量が 4.5 ± 0.5 % となるように調整した。

30

【 0 1 5 7 】

上記条件下に強制練りミキサーを用いて混練時間 90 秒間でコンクリートを製造し、フロー値と空気量を測定した。なお、フロー値と空気量の測定は、日本工業規格（JIS - A - 1101 : 2014、1128 : 2014）に準拠して行った。また、セメント分散剤の添加量は、フロー値が 375 mm ~ 425 mm になる添加量とした。

【 0 1 5 8 】

フロー値と空気量を測定した後、圧縮強度試験用試料を作製し、以下の条件にて、28 日後の圧縮強度を測定した。

40

供試体作製：100 mm × 200 mm

供試体養生（28 日）：温度約 20、湿度 60%、恒温恒湿空気養生を 24 時間行った後、コンクリート表面と外部との水のやりとりができない様に供試体をポリフィルムで包んだ後、ポリ袋に入れ密閉し、27 日間封緘養生を実施した。

供試体研磨：供試体面研磨（供試体研磨仕上げ機使用）

圧縮強度測定：自動圧縮強度測定器（前川製作所）

結果を下記表 3 に記載した。

【 0 1 5 9 】

[評価方法 4 : ロート流下試験方法]

50

ポンプ圧送時の配管通過性評価として、モルタルのロート流下試験を実施した。モルタルが途中で閉塞することなく、しかも短時間で流下したものは配管通過性が良好と判断した。ロート流下試験の具体的な方法は以下のとおりである。

【 0 1 6 0 】

コンクリートの粘性を表す指標としてVロートを使用し、「高流動コンクリートの漏斗を用いた流下試験方法(案)(JSC E - F 5 1 2 - 2 0 0 7)」(土木学会コンクリート委員会 規準関連小委員会編、「2007年制定コンクリート標準示方書〔規準編〕土木学会規準および関連規準」、社団法人土木学会、平成19年5月、第1刷、p. 198 - 199)に準拠して充填直後のフレッシュコンクリートのVロート流下時間を測定した。

【 0 1 6 1 】

結果を下記表3に記載した。なお、表3の流下時間の欄において、「閉塞」とあるのは、粘性が高すぎてVロート内でコンクリートが詰まり、すべてが流れ出ない状態を指す。

【 0 1 6 2 】

【表 3】

実施例	セメント用分散剤		セメント用添加剤		フロー値 mm	空気量 %	流下時間 s	28日強度 封蔵		28日強度 気中	
	種類	質量部/セメント 100質量部	種類	質量部/セメント 100質量部				N/mm ²	%	N/mm ²	%
21	製造例A	0.25	製造例2	0.3	400	4.4	17	54.0	112	42.0	114
22	製造例A	0.24	製造例3	0.3	400	4.3	16.9	54.0	112	42.0	114
23	製造例A	0.24	製造例6	0.3	410	4.4	16.8	54.5	113	41.2	112
比較例	セメント用分散剤		セメント用添加剤		フロー値 mm	空気量 %	流下時間 s	28日強度 封蔵		28日強度 気中	
	種類	質量部/セメント 100質量部	種類	質量部/セメント 100質量部				N/mm ²	%	N/mm ²	%
	18	製造例A	0.22	-	405	4.3	9.2	48.2	100	36.8	100
	19	製造例A	0.62	比較製造例1	408	4.4	75.8	57.6	119	データなし	データなし
	20	製造例A	0.88	比較製造例2	400	4	閉塞	57.0	118	データなし	データなし
21	製造例A	1.54	比較製造例3	413	4.8	閉塞	52.9	110	データなし	データなし	

【0163】

以上の結果より、実施例のセメント用添加剤を用いたセメント組成物は、セメント用添加剤を添加していない比較例18と同等あるいはそれよりも少ない分散剤量で同等のフロー値が得られた。また、同等のフロー値（流動性）となるセメント組成物においては、実

10

20

30

40

50

施例のセメント用添加剤を用いたセメント組成物では、比較例 19 ~ 21 のセメント用添加剤を用いたセメント組成物と比較して少ないセメント分散剤量であった。また、実施例のセメント用添加剤を用いたセメント組成物は、流下時間が短いことから、粘性が低く、ポンプ圧送性に優れることがわかった。また、実施例のセメント用添加剤を用いたセメント組成物は、セメント用添加剤を添加していない比較例 18 と比較して 28 日の封緘および気中養生での強度が向上した。

【 0 1 6 4 】

一方、アニオン性単量体が単量体混合物中 20 モル% を超える粉末状吸水性樹脂（比較製造例 1 ~ 3）を用いた比較例 19 ~ 21 では、同等のフロー値（流動性）を得るためには分散剤を多く配合する必要がある。また、比較例 19 ~ 21 のセメント組成物は、流下時間が長いことから、粘性が高く、作業の点で劣る結果となった。

10

【 0 1 6 5 】

本出願は、2019年4月9日に出願された、日本特許出願 特願 2019 - 074148号に基づいており、その開示内容は、その全体が参照により本明細書に組みこまれる。

フロントページの続き

審査官 手島 理

(56)参考文献 特開平4 - 346833 (JP, A)
特開平9 - 2854 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 2/00 - 32/02
C04B 40/00 - 40/06