

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6001357号
(P6001357)

(45) 発行日 平成28年10月5日(2016.10.5)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016.9.9)

(51) Int. Cl.	F 1	
C O 4 B 28/02 (2006.01)	C O 4 B 28/02	
C O 4 B 24/02 (2006.01)	C O 4 B 24/02	
C O 4 B 24/12 (2006.01)	C O 4 B 24/12	A
C O 4 B 24/26 (2006.01)	C O 4 B 24/26	E
C O 4 B 24/22 (2006.01)	C O 4 B 24/22	B
請求項の数 3 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-146697 (P2012-146697)
 (22) 出願日 平成24年6月29日 (2012.6.29)
 (65) 公開番号 特開2014-9120 (P2014-9120A)
 (43) 公開日 平成26年1月20日 (2014.1.20)
 審査請求日 平成27年4月20日 (2015.4.20)

前置審査

(73) 特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
 〇号
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100098408
 弁理士 義経 和昌
 (72) 発明者 濱井 利正
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
 社研究所内
 (72) 発明者 下田 政朗
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
 社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水硬性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分散剤と、多価アルコールと、アミン化合物と、水とを含有する水硬性組成物用添加剤を、セメントと水の混練時に添加する水硬性組成物の製造方法であって、

前記添加剤における前記多価アルコールが、グリセリン及びグリセリンのアルキレンオキサイド平均0超3モル以下の付加物からなる群より選ばれる1種以上の化合物であり、

前記添加剤における前記アミン化合物が、トリイソプロパノールアミン及び炭素数1以上3以下のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンからなる群より選ばれる1種以上の化合物であり、

前記添加剤における前記多価アルコールと前記アミン化合物の重量比が、多価アルコール / アミン化合物で50 / 50以上85 / 15以下であり、

前記セメント中のC₄A Fの含有量が6.0重量%以上15重量%以下であり、

前記セメント中の二水石膏の含有量が0.5重量%以上10重量%以下であり、

前記水硬性組成物中の硝酸塩と亜硝酸塩の含有量が、前記多価アルコールと前記アミン化合物の合計100重量部に対して90重量部以下である、
 水硬性組成物の製造方法。

【請求項2】

前記セメント100重量部に対して、前記多価アルコール0.01重量部以上0.3重量部以下を添加する請求項1記載の水硬性組成物の製造方法。

【請求項3】

10

20

前記セメント100重量部に対して、前記アミン化合物0.01重量部以上0.1重量部以下を添加する請求項1又は2記載の水硬性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水硬性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

コンクリート製品は、セメント、骨材、水、及び分散剤等の材料を混練し、様々な型枠に打設し、養生（硬化）工程を経て製品化される。水硬性組成物を調製後早期に高い強度を発現することは、生産性、即ち型枠の回転率の向上の観点から重要である。そのために、（1）セメントとして早強セメントを使用する、（2）混和剤として各種ポリカルボン酸系化合物を使用してセメント組成物中の水量を減少させる、（3）養生方法として蒸気養生を行う、などの対策が講じられている。今日では、より高い生産性の要求等から、養生工程の更なる短縮化が望まれる場合がある。例えば、コンクリート製品の製造において脱型するまでの時間を短縮化するためには、水硬性組成物を調製後、24時間程度で高い強度を発現することが望まれる。

10

【0003】

また、蒸気養生等の加熱養生により養生時間の短縮化が図られているが、加熱養生に伴うエネルギーコストの削減、即ち加熱養生時間の短縮及び養生温度の低減の観点からも、加熱養生を行わない方法が切望されている。

20

【0004】

特許文献1には、無機硝酸塩と、アルカノールアミンと、ヒドロキシカルボン酸と、ポリオールを成分とする早強剤が開示されている。

【0005】

特許文献2には、グリセリン又はグリセリン誘導体とポリカルボン酸系共重合体とを特定比率で含有するセメント用強度向上剤が、セメント組成物の流動性の低下を抑制し、初期材齢に高い強度を発現することが開示されている。

【0006】

特許文献3には、ビーライト・スルホアルミン酸カルシウム・フェライト（BCSAF）クリンカとアルカノールアミンを含有するBCSAFセメント組成物が、ビーライトが豊富に含まれているポルトランドセメントであっても短期強度を向上できることが開示されている。そして、硬化時間を短くしたり、ポルトランドセメントを含んだコンクリートの短期材齢（例えば材齢1日）の圧縮強度を増加する促進剤として、例えばジエタノールアミンやトリエタノールアミンのような「アルカノールアミン」を使うことが開示されている。また、アルカノールアミンが、長期材齢、特に30日を超える材齢でのセメントの強度特性およびセメントを含んだモルタルやコンクリートの強度特性を改良することが開示されている。好ましいアルカノールアミンとして、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミンが挙げられている。

30

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許出願公開第2004/244655号明細書

【特許文献2】特開2006-282414号公報

【特許文献3】特表2011-515323号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1では、硝酸塩を用いているが、硝酸塩や亜硝酸塩は労働安全衛生法の第1危険物に属するものであり、作業の安全性の観点からできるだけ使用しないことが望ましい

50

。しかし、硝酸塩を低減すると、コンクリート製品の強度が低下することが懸念される。

【0009】

また、引用文献2の実施例には材齢7日の圧縮強度が示され、引用文献3の実施例には、トリスプロパノールアミン及びメチルジエタノールアミンに関して、7日、28日、更には90日の圧縮強度が示されているが、更なる初期強度、例えば水硬性組成物調製後、24時間程度の強度の向上については記載されていない。

【0010】

本発明の課題は、水硬性組成物を調製後、24時間程度で、加熱養生を行なわなくても高い強度（以降、24時間強度と記述する）を発現する水硬性組成物を提供することである。また、本発明の他の課題は、加熱養生を行なわなくても、水硬性組成物に高い24時間強度を発現させ、且つ配合安定性に優れた液体の水硬性組成物用添加剤を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、特定のセメントに対して特定の多価アルコールと特定のアミン化合物を用いることで、大量に硝酸塩等を配合しなくても高い24時間強度が得られ、また分散剤を含有する水硬性組成物用添加剤の水溶液の配合安定性が優れることを見出し、本発明を完成した。

【0012】

本発明は、分散剤と、多価アルコールと、アミン化合物と、セメントと、水とを含有する水硬性組成物であって、

20

前記多価アルコールが、グリセリン及びグリセリンのアルキレンオキサイド平均0超3モル以下の付加物からなる群より選ばれる1種以上の化合物であり、

前記アミン化合物が、トリスプロパノールアミン及び炭素数1～3のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンからなる群より選ばれる1種以上の化合物であり、

前記セメント中の C_4AF の含有量が6.0重量%以上15重量%以下であり、

前記セメント中の二水石膏の含有量が0.5重量%以上10重量%以下であり、

水硬性組成物中の硝酸塩と亜硝酸塩の含有量が、前記多価アルコールと前記アミン化合物の合計100重量部に対して90重量部以下である、

水硬性組成物に関する。

30

【0013】

また、本発明は、分散剤と、多価アルコールと、アミン化合物と、水とを含有する水硬性組成物用添加剤であって、

前記多価アルコールが、グリセリン及びグリセリンのアルキレンオキサイド平均0超3モル以下の付加物からなる群より選ばれる1種以上の化合物であり、

前記アミン化合物が、トリスプロパノールアミン及び炭素数1～3のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンからなる群より選ばれる1種以上の化合物であり、

硝酸塩と亜硝酸塩の含有量が、前記多価アルコールと前記アミン化合物の合計100重量部に対して90重量部以下である、

水硬性組成物用添加剤に関する。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、水硬性組成物を調製後、24時間程度で、加熱養生を行なわなくても高い24時間強度を発現する水硬性組成物が提供される。また、本発明によれば、加熱養生を行なわなくても、水硬性組成物に高い24時間強度を発現させ、且つ配合安定性に優れた液体の水硬性組成物用添加剤が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の効果を発現する機構の詳細は不明であるが、以下のように推定している。

セメントが強度を発現する機構の1つとして、 C_4AF と硫酸イオンからエトリンガイ

50

トが生成され、さらにエトリンサイトからモノサルフェートが生成されることが挙げられる。二水石膏とセメント中のC₄A Fがある特定の範囲にある状態で、グリセリン等の特定の多価アルコールは二水石膏のカルシウムをキレートすることで硫酸イオンの生成を促進し、エトリンサイトの生成を促進すると考えられる。さらに特定のアミン化合物は、エトリンサイトの水和を促進しモノサルフェートの生成を促進し、水硬性組成物は早期に強度が向上すると考えられる。すなわち、多価アルコールによる硫酸イオンの生成促進によりエトリンサイトの生成量が増大し、また特定のアミン化合物によるエトリンサイトの反応の促進により、24時間程度でモノサルフェート量が増加して強度が向上すると考えられる。また、セメント中の石膏は、二水石膏以外に半水石膏や無水石膏を含んでいるが、二水石膏に比べて半水石膏や無水石膏は水への溶解速度が低く、水硬性組成物の調整後24時間程度の強度に対して硫酸イオン源として二水石膏の量が支配的であると考えられる。そして、二水石膏の量が少ない場合は硫酸イオンの量が減少しエトリンサイトの生成量が増大せず強度が向上しない。他方、二水石膏の量が多い場合は硫酸イオンの量が多くなり、エトリンサイトからモノサルフェートへの反応が硫酸イオンが無くなった後に進行するため、強度発現が遅れることになる。したがって、特定量の二水石膏が必要となると考えられる。

10

【0016】

本発明の水硬性組成物は、分散剤と、前記特定の多価アルコール（以下、A成分ともいう）と、前記特定のアミン化合物（以下、B成分ともいう）と、特定のセメントと、水とを含有する。

20

【0017】

<分散剤>

分散剤としては、水硬性粉体に用いられるものが挙げられ、セメントに適用できるものが使用される。具体的には、ナフタレン系重合体、メラミン系重合体、フェノール系重合体、リグニン系重合体、リン酸エステル系重合体、ポリカルボン酸系共重合体等の水硬性粉体用の分散剤として知られているものを用いることができる。中でも、水硬性組成物の減水性の向上の観点から、ナフタレン系重合体、リグニン系重合体及びポリカルボン酸系共重合体から選ばれる分散剤が好ましく、水硬性組成物の24時間後の強度の向上率の観点から、ナフタレン系重合体及びポリカルボン酸系共重合体が好ましく、ナフタレン系重合体がより好ましい。また、水硬性組成物の24時間後の強度の値の観点から、ポリカルボン酸系共重合体が好ましい。

30

【0018】

ナフタレン系重合体としては、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物〔例えば花王株式会社製マイテイ150〕、メラミン系重合体としてはメラミンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物〔例えば花王株式会社製マイテイ150-V2〕、フェノール系重合体としてはフェノールスルホン酸ホルムアルデヒド化合物（特開昭49-104919号公報に記載の化合物等）、リグニン系重合体としてはリグニンスルホン酸塩〔ボレガード社製ウルトラジンNA、日本製紙ケミカル株式会社製サンエキス、パニレックス、パールレックス等〕等を用いることができる。

【0019】

リン酸エステル系共重合体としては、ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステルとヒドロキシアルキルメタクリレートリン酸エステルとの共重合体（特開2006-52381号公報に記載の化合物等）等を用いることができる。

40

【0020】

ポリカルボン酸系共重合体としては、ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステルと（メタ）アクリル酸等のカルボン酸との共重合体（特開平8-12397号公報に記載の化合物等）、ポリアルキレングリコールを有する不飽和アルコールと（メタ）アクリル酸等のカルボン酸との共重合体、ポリアルキレングリコールを有する不飽和アルコールとマレイン酸等のジカルボン酸との共重合体等を用いることができる。ここで、（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれるカルボン酸の意

50

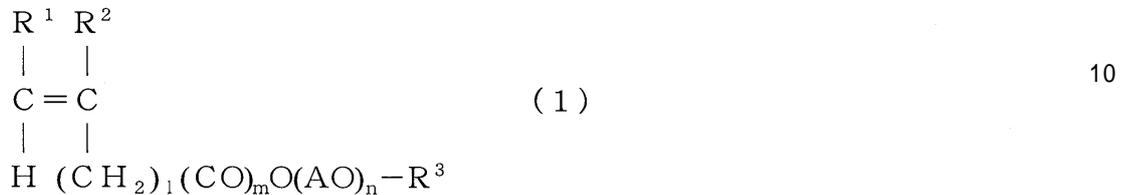
味である（以下同様）。

【0021】

ポリカルボン酸系共重合体としては、下記の一般式（1）で表される単量体（1）と下記の一般式（2）で表される単量体（2）とを重合して得られる共重合体〔以下、ポリカルボン酸系共重合体（I）という〕等を用いることができる。

【0022】

【化1】



【0023】

〔式中、

R^1 、 R^2 ：水素原子、又はメチル基

l ：0以上2以下の数

m ：0又は1の数

AO ：炭素数2以上4以下のアルキレンオキシ基

n ： AO の平均付加モル数であり、5以上150以下の数、

R^3 ：水素原子、又は炭素数1以上4以下のアルキル基

を表す。〕

【0024】

【化2】



【0025】

〔式中、

R^4 、 R^5 、 R^6 ：水素原子、メチル基、又は $(CH_2)_{m1}COOM^2$

M^1 、 M^2 ：水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1/2原子）、アンモニウム、アルキルアンモニウム、又は置換アルキルアンモニウム

$m1$ ：0以上2以下の数

を表す。なお、 $(CH_2)_{m1}COOM^2$ は $COOM^1$ と無水物を形成していてもよい。〕

【0026】

一般式（1）中、 AO は、水硬性組成物の流動性の観点から、好ましくは炭素数2又は3、より好ましくは炭素数2のアルキレンオキシ基（エチレンオキシ基）である。

n は、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、好ましくは9以上、更に20以上、より更に50以上、より更に70以上の数である。 n は、水硬性組成物の初期流動性の観点から、好ましくは150以下、更に130以下の数である。また、 n は、好ましくは9～150、更に20～150、より更に50～130、より更に70～130の数である。

m が0の場合は、 l は好ましくは1又は2である。 m が1の場合は、 l は好ましくは0である。共重合体の重合時の重合性の観点から、 m は1が好ましい。 m が0の場合は、単量体の製造の容易性の観点から R^3 は水素原子が好ましい。 m が1の場合は、単量体の製造

の容易性の観点から R³は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基が好ましく、さらに水溶性の観点からメチル基がより好ましい。

【 0 0 2 7 】

単量体 (1) として、例えば、ポリアルキレングリコールと (メタ) アクリル酸とのエステル及びアルケニルアルコールにアルキレンオキシドが付加したエーテル等を用いることができる。単量体 (1) は、共重合体の重合時の重合性の観点から、ポリアルキレングリコールと (メタ) アクリル酸とのエステルが好ましい。

【 0 0 2 8 】

ポリアルキレングリコールと (メタ) アクリル酸とのエステルとして、片末端封鎖されたアルキレングリコールと (メタ) アクリル酸とのエステル等を用いることができる。具体的には、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート及びエトキシポリエチレングリコールメタクリレート等の 1 種以上を用いることができる。

10

【 0 0 2 9 】

また、アルケニルアルコールにアルキレンオキシドが付加したエーテルとして、アリルアルコールのエチレンオキシド付加物等を用いることができる。具体的には、メタリルアルコールのエチレンオキシド付加物及び 3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オールのエチレンオキシド付加物等を用いることができる。

【 0 0 3 0 】

単量体 (2) としては、アクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、マレイン酸又はその塩、無水マレイン酸等から選ばれる 1 種以上を用いることができる。単量体 (2) は、単量体 (1) の m が 1 の場合は、共重合体の重合時の重合性の観点から、メタクリル酸又はその塩が好ましく、単量体 (1) の m が 0 の場合は、共重合体の重合時の重合性の観点から、マレイン酸又はその塩、無水マレイン酸が好ましい。

20

【 0 0 3 1 】

ポリカルボン酸系共重合体 (I) において、単量体 (1) と単量体 (2) のモル比は、水硬性組成物の初期流動性の向上の観点から、単量体 (1) / 単量体 (2) が、3 / 9 7 以上、更に 5 / 9 5 以上、より更に 1 0 / 9 0 以上、そして、7 0 / 3 0 以下、更に 5 0 / 5 0 以下、より更に 3 0 / 7 0 以下が好ましい。また、単量体 (1) と単量体 (2) のモル比は、3 / 9 7 ~ 7 0 / 3 0、更に 5 / 9 5 ~ 5 0 / 5 0、より更に 1 0 / 9 0 ~ 3 0 / 7 0 が好ましい。

30

【 0 0 3 2 】

また、ポリカルボン酸系共重合体 (I) が含む全単量体中、単量体 (1) と単量体 (2) の合計の割合は、水硬性組成物の初期流動性の向上の観点から、好ましくは 5 0 モル % 以上、より好ましくは 8 0 モル % 以上、そして、好ましくは 1 0 0 モル % 以下であり、更に好ましくは実質 1 0 0 モル % である。また、ポリカルボン酸系共重合体 (I) が含む全単量体中、単量体 (1) と単量体 (2) の合計の割合は、水硬性組成物の初期流動性の向上の観点から、好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 モル %、より好ましくは 8 0 ~ 1 0 0 モル %、更に好ましくは実質 1 0 0 モル % である。なお、単量体 (1)、単量体 (2) 以外の構成単量体として、不飽和カルボン酸のアルキルエステル等から選ばれる 1 種以上を用いることができる。

40

【 0 0 3 3 】

また、ポリカルボン酸系共重合体 (I) の重量平均分子量は、水硬性組成物の初期流動性の向上の観点から、1 0 0 0 0 以上が好ましく、3 5 0 0 0 以上がより好ましく、5 0 0 0 0 以上が更に好ましい。ポリカルボン酸系共重合体 (I) の重量平均分子量は、水硬性組成物の粘性低減の観点から、1 0 0 0 0 0 以下が好ましく、8 0 0 0 0 以下がより好ましく、7 0 0 0 0 以下が更に好ましい。また、ポリカルボン酸系共重合体 (I) の重量平均分子量は、水硬性組成物の初期流動性の向上と粘性低減の観点から、1 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 が好ましく、3 5 0 0 0 ~ 8 0 0 0 0 がより好ましく、5 0 0 0 0 ~ 7 0 0 0 0 が更に好ましい。この重量平均分子量は、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグ

50

ラフィー（GPC）法で測定されたものである。

〔GPC条件〕

装置：高速GPC装置 HLC-8320GPC（東ソー）

カラム：G4000PWXL+G2500PWXL（東ソー）

溶離液：0.2Mリン酸バッファー / CH₃CN = 9 / 1

流量：1.0mL/min

カラム温度：40

検出：示差屈折検出器（RI）

サンプルサイズ：0.5mg/mL

標準物質：ポリエチレングリコール換算

10

【0034】

< A成分 >

A成分の多価アルコールは、グリセリン及びグリセリンのアルキレンオキサイド平均0超3モル以下の付加物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である。多価アルコールは、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、グリセリン及びグリセリンのアルキレンオキサイド平均0超、1.5モル以下付加物からなる群より選ばれる1種以上の化合物が好ましく、グリセリンがより好ましい。アルキレンオキサイドは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が挙げられ、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、エチレンオキサイドが好ましい。グリセリン及びグリセリンのアルキレンオキサイド付加物の数種の化合物を用いる場合のアルキレンオキサイドの平均付加モル数は、これらの化合物を混合した混合物全体のアルキレンオキサイド平均付加モル数である。

20

【0035】

< B成分 >

B成分のアミン化合物は、トリイソプロパノールアミン及び炭素数1以上3以下のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンからなる群より選ばれる1種以上の化合物である。アミン化合物は、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、トリイソプロパノールアミン及び炭素数1以上3以下のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンが好ましく、トリイソプロパノールアミン及び炭素数1以上2以下のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンがより好ましく、トリイソプロパノールアミン及び炭素数1のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンが更に好ましく、炭素数1のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンがより更に好ましい。炭素数1～3のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンとしては、具体的には、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-プロピルジエタノールアミン、及びN-イソプロピルジエタノールアミンから選ばれる1種以上の化合物が挙げられ、N-メチルジエタノールアミンが好ましい。なお、炭素数3のアルキル基は直鎖アルキル基が好ましい。

30

【0036】

<セメント>

本発明では、セメント中のC₄AFの含有量が6.0重量%以上15重量%以下であり、セメント中の二水石膏の含有量が0.5重量%以上10重量%以下であるセメントが用いられる。

40

【0037】

セメント中のC₄AFの含有量は、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、セメント中、8.0重量%以上が好ましく、10重量%以上がより好ましく、14重量%以下が好ましく、13重量%以下がより好ましい。セメント中のC₄AFの含有量は、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、セメント中、8.0～14重量%が好ましく、10～13重量%がより好ましい。また、セメント中のC₄AFの含有量は、水硬性組成物の24時間後の強度の向上率の観点から、セメント中、6.0重量%以上が好ましく、7.0重量%以下が好ましい。

【0038】

50

また、セメント中の二水石膏の含有量は、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、セメント中、1重量%以上が好ましく、3重量%以上がより好ましく、8重量%以下が好ましく、6重量%以下がより好ましい。セメント中の二水石膏の含有量は、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、セメント中、1~8重量%が好ましく、3~6重量%が好ましい。また、二水石膏の含有量は、水硬性組成物の24時間後の強度の向上率の観点から、セメント中、1重量%以上が好ましく、8重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましい。二水石膏の含有量は、水硬性組成物の24時間後の強度の向上率の観点から、セメント中、1~8重量%が好ましく、1~3重量%が好ましい。二水石膏は、セメントの製造時に添加されたもの及びセメントに後で添加されたものを用いることができる。

10

【0039】

セメントとしては、普通セメント、早強セメント、中庸熱セメント、低熱セメント及び耐硫酸塩セメント等のポルトランドセメント、高炉セメント(A, B, C種)、フライアッシュセメント(A, B, C種)、シリカセメント(A, B, C種)及び炭酸カルシウム等の混合セメント、エコセメント、白色セメント等を用いることができる。

【0040】

<水硬性組成物>

本発明の水硬性組成物は、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、セメント100重量部に対して、A成分を0.01重量部以上、更に0.03重量部以上、更に0.05重量部以上含有することが好ましい。水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、セメント100重量部に対して、A成分を0.3重量部以下、更に0.2重量部以下、更に0.1重量部以下、更に0.08重量部以下含有することが好ましい。また、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、セメント100重量部に対して、A成分を0.01~0.3重量部、更に0.03~0.2重量部、より更に0.03~0.08重量部、より更に0.05~0.08重量部を含有することが好ましい。

20

【0041】

本発明の水硬性組成物は、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、セメント100重量部に対して、B成分を0.01重量部以上、更に0.02重量部以上を含有することが好ましく、そして、0.1重量部以下、更に0.05重量部以下、より更に0.03重量部以下含有することが好ましい。また、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、セメント100重量部に対して、B成分を0.01~0.1重量部、更に0.02~0.05重量部、より更に0.02~0.03重量部を含有することが好ましい。

30

【0042】

また、本発明の水硬性組成物では、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、水硬性組成物中のA成分とB成分の重量比(A成分/B成分)は、20/80以上、更に40/60以上、更に50/50以上、更に70/30以上が好ましく、95/5以下、更に90/10以下、85/15以下が好ましい。また、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、水硬性組成物中のA成分とB成分の重量比(A成分/B成分)は、20/80~95/5、更に40/60~90/10、更に50/50~85/15、より更に70/30~85/15であることが好ましい。

40

【0043】

分散剤は、セメント100重量部に対して、有効分換算で0.05重量部以上、更に0.1重量部以上、そして、3重量部以下、更に0.9重量部以下、更に0.7重量部以下含有することが更に好ましい。0.05重量部以上であれば水硬性組成物の流動性が良好となり、3重量部以下で硬化遅延の抑制に優れる。また、分散剤は、水硬性組成物の流動性と硬化遅延の抑制の観点から、セメント100重量部に対して、有効分換算で0.05~3重量部含有することが好ましく、0.1~0.9重量部含有することがより好ましく、0.1~0.7重量部含有することが更に好ましい。更に、ポリカルボン酸系共重合体では、セメント100重量部に対して0.1~0.3重量部含有することが更に好ましく、ナフタレン系重合体では、セメント100重量部に対して0.1~0.4重量部含有す

50

ることが更に好ましい。

【0044】

本発明の水硬性組成物は、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、水とセメントの重量比〔 $\times 100$ （%）〕が水/セメントで60以下、更に55以下、そして、15以上、更に20以上、更に35以上であることが好ましい。また、本発明の水硬性組成物は、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、水とセメントの重量比が水/セメントで60～15、更に60～20、より更に55～35であることが好ましい。

【0045】

本発明の水硬性組成物は、硝酸塩と亜硝酸塩の含有量が、A成分とB成分の合計100重量部に対して90重量部以下である。硝酸塩と亜硝酸塩の含有量は、添加剤の配合安定性及び7日後の強度及び強度向上率の観点から、A成分とB成分の合計100重量部に対して80重量部以下が好ましく、60重量部以下がより好ましく、40重量部以下であることが更に好ましく、25重量部以下であることがより更に好ましい。さらに、硝酸塩と亜硝酸塩の含有量は、取り扱いの作業の安全性の観点から、A成分とB成分の合計100重量部に対して10重量部以下が好ましく、5重量部以下がより好ましく、実質的に含まない、すなわちA成分とB成分の合計100重量部に対して0重量部であることがより好ましい。本発明の水硬性組成物は、硝酸塩や亜硝酸塩を含有しなくても、高い24時間後の強度を発現することができる。

【0046】

本発明の水硬性組成物では、初期流動性や硬化特性を阻害しない範囲でその他の添加剤又は添加材を含有することもできる。例えば、AE剤、起泡剤、増粘剤、珪砂、発泡剤、防水剤、消泡剤、防錆剤等を用いることができる。

【0047】

本発明の水硬性組成物は、水及びセメントに代表される水硬性粉体を含有するものであり、例えばペースト、モルタル、コンクリート等である。本発明の水硬性組成物は、モルタルやコンクリートのように骨材を含有してもよい。骨材として細骨材や粗骨材等が挙げられ、細骨材は山砂、陸砂、川砂、砕砂が好ましく、粗骨材は山砂利、陸砂利、川砂利、砕石が好ましい。用途によっては、軽量骨材を使用してもよい。なお、骨材の用語は、「コンクリート総覧」（1998年6月10日、技術書院発行）による。

【0048】

また、本発明の水硬性組成物は、セルフレベリング用、耐火物用、プラスター用、石膏スラリー用、軽量又は重量コンクリート用、AE用、補修用、プレパックド用、トレーミー用、地盤改良用、グラウト用、寒中用等の何れ分野においても有用である。好ましくはコンクリート振動製品、セルフレベリング用、補修用、地盤改良用、グラウト用、寒中用の分野の生コンクリート、コンクリート、モルタルに好適に用いることができる。

【0049】

<水硬性組成物用添加剤>

本発明の水硬性組成物用添加剤は、分散剤と、A成分の多価アルコールと、B成分のアミン化合物と、水とを含有する。かかる添加剤についての分散剤、A成分、B成分の好ましい化合物や重量比等は水硬性組成物と同様である。

【0050】

該添加剤中、分散剤とA成分とB成分の合計の含有量は、水硬性組成物の初期流動性と24時間後の強度向上の観点から、添加剤中の水以外の全成分に対して、75重量%以上、更に80重量%以上、更に90重量%以上、更に95重量%以上が好ましく、そして、100重量%以下が好ましく、更に好ましくは実質的に100重量%である。また、該添加剤中、分散剤とA成分とB成分の合計の含有量は、水硬性組成物の初期流動性と24時間後の強度向上の観点から、添加剤中の水以外の全成分に対して、好ましくは75～100重量%、好ましくは80～100重量%、より好ましくは90～100重量%、更に好ましくは95～100重量%、更に好ましくは実質的に100重量%である。

【0051】

また、該添加剤中、硝酸塩と亜硝酸塩の含有量は、A成分とB成分の合計100重量部に対して90重量部以下であり、硝酸塩と亜硝酸塩の含有量は、添加剤の配合安定性の観点から、A成分とB成分の合計100重量部に対して80重量部以下が好ましく、30重量部であることがより好ましい。さらに、取り扱いの作業の安全性の観点から、好ましくは5重量部以下、より好ましくは実質的に含まない、すなわちA成分とB成分の合計100重量部に対して0重量部である。

【0052】

また、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、該添加剤において、A成分とB成分の重量比(A成分/B成分)は、20/80以上、更に40/60以上、更に50/50以上、更に70/30以上が好ましく、95/5以下、更に90/10以下、85/15以下が好ましい。また、該添加剤において、A成分とB成分の重量比(A成分/B成分)は、20/80~95/5、更に40/60~90/10、更に50/50~85/15、より更に70/30~85/15であることが好ましい。

10

【0053】

本発明の水硬性組成物用添加剤は、作業性を良好にする観点から、水を10重量%以上、更に30重量%以上、更に50重量%以上、そして、90重量%以下、更に80重量%以下含有することが好ましい。また、本発明の水硬性組成物用添加剤は、作業性を良好にする観点から、水を10~90重量%、更に30~80重量%、より更に50~80重量%含有することが好ましい。

【0054】

20

本発明の水硬性組成物用添加剤は、セメントと水とを混練して水硬性組成物を調製する際に、添加して用いることができる。

【0055】

以下に本発明の態様を示す。

< 1 >

分散剤と、多価アルコールと、アミン化合物と、セメントと、水とを含有する水硬性組成物であって、

前記多価アルコールが、グリセリン及びグリセリンのアルキレンオキシド平均0超3モル以下の付加物からなる群より選ばれる1種以上の化合物であり、

前記アミン化合物が、トリイソプロパノールアミン及び炭素数1以上3以下のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンからなる群より選ばれる1種以上の化合物であり

30

、
前記セメント中のC₄A Fの含有量が6.0重量%以上であり、8.0重量%以上が好ましく、10重量%以上がより好ましく、15重量%以下であり、14重量%以下が好ましく、13重量%以下がより好ましく、

前記セメント中の二水石膏の含有量が0.5重量%以上であり、1重量%以上が好ましく、3重量%以上がより好ましく、10重量%以下であり、8重量%以下が好ましく、6重量%以下がより好ましく、

水硬性組成物中の硝酸塩と亜硝酸塩の含有量が、前記多価アルコールと前記アミン化合物の合計100重量部に対して90重量部以下であり、80重量部以下が好ましく、60重量部以下がより好ましく、40重量部以下が更に好ましく、25重量部以下がより更に好ましく、10重量部以下がより更に好ましく、5重量部以下がより更に好ましく、実質的に含まないがより更に好ましく、また、0重量部であることがより更に好ましい、水硬性組成物。

40

【0056】

< 2 >

水硬性組成物中、前記多価アルコールと前記アミン化合物の重量比が、多価アルコール/アミン化合物で20/80以上であり、更に40/60以上、更に50/50以上、更に70/30以上が好ましく、95/5以下であり、更に90/10以下、85/15以下が好ましい、前記< 1 >の水硬性組成物。

50

【 0 0 5 7 】

< 3 >

前記セメント 1 0 0 重量部に対して、前記多価アルコールを 0 . 0 1 重量部以上、好ましくは 0 . 0 3 重量部以上、より好ましくは 0 . 0 5 重量部以上、0 . 3 重量部以下、好ましくは 0 . 2 重量部以下、より好ましくは 0 . 1 重量部以下、更に好ましくは 0 . 0 8 重量部以下を含有する、前記 < 1 > 又は < 2 > の水硬性組成物。

【 0 0 5 8 】

< 4 >

前記セメント 1 0 0 重量部に対して、前記アミン化合物を 0 . 0 1 重量部以上、好ましくは 0 . 0 2 重量部以上、0 . 1 重量部以下、好ましくは 0 . 0 5 重量部以下、より好ましくは 0 . 0 3 重量部以下含有する、前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれかの水硬性組成物。

10

【 0 0 5 9 】

< 5 >

前記分散剤が、ナフタレン系重合体、リグニン系重合体及びポリカルボン酸系共重合体から選ばれる 1 種以上である、前記 < 1 > ~ < 4 > のいずれかの水硬性組成物。

【 0 0 6 0 】

< 6 >

前記炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンが、好ましくは N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N - プロピルジエタノールアミン及び N - イソプロピルジエタノールアミンから選ばれる 1 種以上であり、より好ましくは N - メチルジエタノールアミンである、前記 < 1 > ~ < 5 > のいずれかの水硬性組成物。

20

【 0 0 6 1 】

< 7 >

前記分散剤を、セメント 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 5 重量部以上、好ましくは 0 . 1 重量部以上、3 重量部以下、より好ましくは 0 . 9 重量部以下、更に好ましくは 0 . 7 重量部以下、含有する、前記 < 1 > ~ < 6 > のいずれかの水硬性組成物。

【 0 0 6 2 】

また、本発明は以下の水硬性組成物用添加剤及びその使用の態様を含む。

< 8 >

分散剤と、多価アルコールと、アミン化合物と、水とを含有する水硬性組成物用添加剤であって、

30

前記多価アルコールが、グリセリン及びグリセリンのアルキレンオキサイド平均 0 超 3 モル以下の付加物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物であり、

前記アミン化合物が、トリイソプロパノールアミン及び炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンからなる群より選ばれる 1 種以上の化合物であり、

前記分散剤と前記多価アルコールと前記アミン化合物の合計の含有量が、添加剤中の水以外の全成分に対して 7 5 重量%以上、更に 8 0 重量%以上、更に 9 0 重量%以上、更に 9 5 重量%以上が好ましく、そして、1 0 0 重量%以下が好ましく、更に好ましくは実質的に 1 0 0 重量%であり、

40

水硬性組成物中の硝酸塩と亜硝酸塩の含有量が、前記多価アルコールと前記アミン化合物の合計 1 0 0 重量部に対して 9 0 重量部以下であり、8 0 重量部以下が好ましく、6 0 重量部以下がより好ましく、4 0 重量部以下が更に好ましく、2 5 重量部以下がより更に好ましく、1 0 重量部以下がより更に好ましく、5 重量部以下がより更に好ましく、実質的に含まないことがより更に好ましく、また、0 重量部であることがより更に好ましい、水硬性組成物用添加剤。

【 0 0 6 3 】

< 9 >

前記多価アルコールと前記アミン化合物の重量比が、多価アルコール / アミン化合物で

50

20 / 80 以上であり、更に 40 / 60 以上、更に 50 / 50 以上、更に 70 / 30 以上が好ましく、95 / 5 以下であり、更に 90 / 10 以下、85 / 15 以下が好ましい、前記< 8 >の水硬性組成物用添加剤。

【0064】

< 10 >

前記分散剤が、ナフタレン系重合体、リグニン系重合体及びポリカルボン酸系共重合体から選ばれる1種以上である、前記< 8 >又は< 9 >の水硬性組成物用添加剤。

【0065】

< 11 >

前記炭素数1～3のアルキル基を有するアルキルジエタノールアミンが、好ましくはN - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N - プロピルジエタノールアミン及びN - イソプロピルジエタノールアミンから選ばれる1種以上であり、より好ましくはN - メチルジエタノールアミンである、前記< 8 >～< 10 >のいずれかの水硬性組成物用添加剤。

10

【0066】

< 12 >

前記< 8 >～< 11 >のいずれかの水硬性組成物用添加剤を、セメントと水の混練時に添加し、

前記セメント中のC₄A Fの含有量が6.0重量%以上であり、8.0重量%以上が好ましく、10重量%以上がより好ましく、15重量%以下であり、14重量%以下が好ましく、13重量%以下がより好ましく、

20

前記セメント中の二水石膏の含有量が0.5重量%以上であり、1重量%以上が好ましく、3重量%以上がより好ましく、10重量%以下であり、8重量%以下が好ましく、6重量%以下がより好ましく、

水硬性組成物中の硝酸塩と亜硝酸塩の含有量が、前記多価アルコールと前記アミン化合物の合計100重量部に対して90重量部以下であり、80重量部以下が好ましく、60重量部以下がより好ましく、40重量部以下が更に好ましく、25重量部以下がより更に好ましく、10重量部以下がより更に好ましく、5重量部以下がより更に好ましく、実質的に含まないことがより更に好ましく、また、0重量部であることがより更に好ましいとする、使用。

30

【0067】

< 13 >

前記セメント100重量部に対して、前記多価アルコールが0.01重量部以上、好ましくは0.03重量部以上、より好ましくは0.05重量部以上、0.3重量部以下、好ましくは0.2重量部以下、より好ましくは0.1重量部以下、更に好ましくは0.08重量部以下である、前記< 12 >の使用。

【0068】

< 14 >

前記セメント100重量部に対して、前記アミン化合物が0.01重量部以上、好ましくは0.02重量部以上、0.1重量部以下、好ましくは0.05重量部以下、より好ましくは0.03重量部以下である、前記< 12 >又は< 13 >の使用。

40

【0069】

< 15 >

前記分散剤を、セメント100重量部に対して、0.05重量部以上、好ましくは0.1重量部以上、3重量部以下、より好ましくは0.9重量部以下、更に好ましくは0.7重量部以下、含有する、前記< 12 >～< 14 >のいずれかの使用。

【0070】

< 16 >

前記< 8 >～< 11 >のいずれかの水硬性組成物用添加剤の水硬性組成物の強度向上をさせるための使用。

50

【 0 0 7 1 】

< 1 7 >

前記< 8 > ~ < 1 1 >のいずれかの水硬性組成物用添加剤を、セメントと水の混練時に添加する水硬性組成物の製造方法であって、

前記セメント中の C_4AF の含有量が6.0重量%以上であり、8.0重量%以上が好ましく、10重量%以上がより好ましく、15重量%以下であり、14重量%以下が好ましく、13重量%以下がより好ましく、

前記セメント中の二水石膏の含有量が0.5重量%以上であり、1重量%以上が好ましく、3重量%以上がより好ましく、10重量%以下であり、8重量%以下が好ましく、6重量%以下がより好ましく、

水硬性組成物中の硝酸塩と亜硝酸塩の含有量が、前記多価アルコールと前記アミン化合物の合計100重量部に対して90重量部以下であり、80重量部以下が好ましく、60重量部以下がより好ましく、40重量部以下が更に好ましく、25重量部以下がより更に好ましく、10重量部以下がより更に好ましく、5重量部以下がより更に好ましく、実質的に含まないことがより更に好ましく、また、0重量部であることがより更に好ましいとする、

水硬性組成物の製造方法。

【 0 0 7 2 】

< 1 8 >

前記セメント100重量部に対して、前記多価アルコールが0.01重量部以上、好ましくは0.03重量部以上、より好ましくは0.05重量部以上、0.3重量部以下、好ましくは0.2重量部以下、より好ましくは0.1重量部以下、更に好ましくは0.08重量部以下である、前記< 1 7 >の水硬性組成物の製造方法。

【 0 0 7 3 】

< 1 9 >

前記セメント100重量部に対して、前記アミン化合物が0.01重量部以上、好ましくは0.02重量部以上、0.1重量部以下、好ましくは0.05重量部以下、より好ましくは0.03重量部以下である、前記< 1 7 >又は< 1 8 >の水硬性組成物の製造方法。

【 0 0 7 4 】

< 2 0 >

前記分散剤を、セメント100重量部に対して、0.05重量部以上、好ましくは0.1重量部以上、3重量部以下、より好ましくは0.9重量部以下、更に好ましくは0.7重量部以下、含有する、前記< 1 7 > ~ < 1 9 >のいずれかの水硬性組成物の製造方法。

【 実施例 】

【 0 0 7 5 】

(1) セメント

(1 - 1) セメントの種類

C 1 : 耐硫酸性ポルトランドセメント (太平洋セメント株式会社製)

C 2 : ポルトランドセメント C E M 1 4 2 . 5 R (RAFARGE社製)

C 3 : ポルトランドセメント C E M 1 4 2 . 5 R (HEIDELBERG社製)

C 4 : 白色ポルトランドセメント (太平洋セメント株式会社製)

C 5 : ポルトランドセメント C E M 1 5 2 . 5 R (HEIDELBERG社製)

C 6 : ポルトランドセメント C E M 1 5 2 . 5 R (HEIDELBERG社製)

なお、C 5 は M i l k e 工場、C 6 は E n c i 工場での生産品である。

【 0 0 7 6 】

(1 - 2) セメント中の鉱物組成及び二水石膏の定量

セメント中の鉱物組成 (C_4AF 他) 及び二水石膏の定量は、粉末 X 線装置、RINT-2500 (株式会社リガク製) を使用して行った。測定条件は、ターゲットCuK α 、管電流40mA、管電圧200kV、走査範囲5 ~ 70 deg. 2 θ とし、走査条件はステップ走査、ステ

10

20

30

40

50

アップ幅 0.02° 、計数時間 2 秒とした。そして、標準物質として『 α -コランダム (Al_2O_3)』 0.3 g を試料のセメント 2.7 g に添加し、標準物質のピーク面積を基準として、Rietveld 解析ソフトにて試料の各成分の組成を求めた。Rietveld 解析ソフトは株式会社リガク製の PDXL Ver. 1.8 を使用した。表 1 にセメント中の鉱物組成及び二水石膏の量を示す。

【0077】

【表 1】

		セメント種					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
含有量 (重量%)	C_3S	63.1	66.8	61.9	45.9	68.8	56.1
	C_2S	18.1	11.5	16.3	37.1	13.7	25.0
	C_3A	0.4	8.7	5.7	6.5	1.7	4.3
	C_4AF	11.8	6.7	7.2	0.4	10.1	1.1
	二水石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	4.9	1.7	0.6	2.6	0.3	0.0
	その他	1.7	4.6	8.3	7.5	5.4	13.5

10

20

【0078】

(2) 分散剤

・PC1：ポリカルボン酸系分散剤（下記製造例 1 で製造、固形分濃度 40 重量%の水溶液）

・PC2：ポリカルボン酸系分散剤（下記製造例 2 で製造、固形分濃度 45 重量%の水溶液）

・NSF：ナフタレン系分散剤（花王株式会社製、マイテイ 150、固形分濃度 40 重量%の水溶液）

30

【0079】

製造例 1（PC1 の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）に水 114 g を仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気中で 80°C まで昇温した。60 重量%の α -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 120：エステル純度 100%）水溶液 300 g 、メタクリル酸（試薬：和光純薬工業株式会社製） 11.5 g 、及び 3-メルカプトプロピオン酸 1.2 g を混合溶解した水溶液と、過硫酸アンモニウム 1.9 g を水 45 g に溶解した水溶液の 2 者を、それぞれ 1.5 時間かけて上記反応容器中に滴下した。その後、 80°C で 1 時間熟成し、更に過硫酸アンモニウム 0.8 g を水 15 g に溶解した水溶液を 30 分かけて滴下し、引き続き 80°C で 1.5 時間熟成した。熟成終了後に 40°C 以下に冷却した後、48%水酸化ナトリウム水溶液 9.6 g で中和し、重量平均分子量 54000 の共重合体（PC1）を得た（中和度 0.7）。その後、水を用いて固形分 40 重量%に調整し、PC1 の 40 重量%水溶液を得た。単量体（1）/単量体（2）のモル比は 20/80 である。

40

【0080】

製造例 2（PC2 の製造）

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）に、水 333.7 g 、および 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 モル付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテルを 463.9 g 仕込み、攪拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気下 60°C まで昇温した。そこに 30%過酸化水素水溶液 2.43 g を滴下した。滴下

50

後、アクリル酸 62.7 g を水 37.3 g に溶解した水溶液と、L - アスコルビン酸 0.94 g、3 - メルカプトプロピオン酸 2.44 g、水 96.6 g を混合溶解した水溶液の 2 者を、それぞれ 3.0 時間及び 3.5 時間かけて上記反応容器中に滴下した。その後、60 で 1 時間熟成した。熟成終了後に 40 以下に冷却した後、48% 水酸化ナトリウム水溶液で中和し、重量平均分子量 62000 の共重合体 (PC2) を得た (中和度 0.7)。その後、水を用いて固形分 45 重量% に調整し、PC2 の 45 重量% 水溶液を得た。単量体 (1) / 単量体 (2) のモル比は 19 / 81 である。

【0081】

(3) A 成分及び比較化合物

- ・ G l y c e r i n : 精製グリセリン (花王株式会社製) 10
- ・ G l y E O 1 : グリセリンエチレンオキサイド (平均 1 モル) 付加物、以下の製造例 3 により得られたもの
- ・ G l y E O 2 : グリセリンエチレンオキサイド (平均 2 モル) 付加物、以下の製造例 4 により得られたもの
- ・ G l y E O 4 : グリセリンエチレンオキサイド (平均 4 モル) 付加物、以下の製造例 5 により得られたもの
- ・ D E G : ジエチレングリコール (和光純薬工業株式会社製、試薬)

【0082】

製造例 3 (グリセリンエチレンオキサイド平均 1 モル付加物 (G l y E O 1) の製造)

2 リットルのオートクレーブにグリセリンと水酸化カリウムをそれぞれ 230.3 g、1.4 g 仕込み、約 600 r p m の攪拌速度で 130 になるまで昇温した。次いで 130、1.3 k P a 条件で 30 分間脱水を行った。その後、155 になるまで昇温した。上記反応混合物にエチレンオキサイドを 110.1 g (グリセリン 1 モルに対し、エチレンオキサイド 1 モル相当) 反応させた。この時の反応条件は温度 155、圧力 0.1 ~ 0.3 M P a (ゲージ圧) であった。反応終了後、温度を 80 まで冷却し、グリセリンエチレンオキサイド平均 1 モル付加物 (G l y E O 1) を得た。 20

【0083】

製造例 4 (グリセリンエチレンオキサイド平均 2 モル付加物 (G l y E O 2) の製造)

エチレンオキサイドを 220.2 g (グリセリン 1 モルに対し、エチレンオキサイド 2 モル相当) 反応させた以外は、製造例 3 と同様の方法により、グリセリンエチレンオキサイド平均 2 モル付加物 (G l y E O 2) を得た。 30

【0084】

製造例 5 (グリセリンエチレンオキサイド平均 4 モル付加物 (G l y E O 4) の製造)

グリセリンと水酸化カリウムをそれぞれ 115.2 g、0.7 g、エチレンオキサイドを 220.2 g (グリセリン 1 モルに対し、エチレンオキサイド 4 モル相当) 反応させた以外は、製造例 3 と同様の方法により、グリセリンエチレンオキサイド平均 4 モル付加物 (G l y E O 4) を得た。

【0085】

(4) B 成分及び比較化合物

- ・ M D E A : N - メチルジエタノールアミン (日本乳化剤株式会社製、アミノアルコール M D A) 40
- ・ E D E A : N - エチルジエタノールアミン (日本乳化剤株式会社製、アミノアルコール M E D)
- ・ T i P A : トリソプロパノールアミン (和光純薬工業株式会社製、試薬)
- ・ B D E A : N - ブチルジエタノールアミン (和光純薬工業株式会社製、試薬)
- ・ D M E A : ジメチルエタノールアミン (和光純薬工業株式会社製、試薬)
- ・ T E A : トリエタノールアミン (和光純薬工業株式会社製、試薬)

【0086】

(5) その他の化合物

- ・ 乳酸 : 和光純薬工業株式会社製、試薬 50

- ・酢酸：和光純薬工業株式会社製、試薬
- ・ $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ ：和光純薬工業株式会社製、試薬
- ・ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ：和光純薬工業株式会社製、試薬

【0087】

(6) 水硬性組成物用添加剤の調製及び評価

【0088】

(6-1) 水硬性組成物用添加剤の調製

分散剤水溶液に、多価アルコールとアミン化合物、さらにはその他の化合物を、表3～9の比率(重量比)で、分散剤とA成分とB成分の合計の固形分が40重量%となるように添加及び混合して水硬性組成物用添加剤を調製した。必要に応じて水を添加して濃度を調整した。また、表4では、同様の方法で分散剤とA成分とB成分の合計の固形分が50重量%の水硬性組成物用添加剤を調製した。

10

【0089】

(6-2) 添加剤の配合安定性の評価

調製1時間後の水硬性組成物用添加剤を目視で観察し、均一透明な場合を、それ以外の場合、例えば濁りや分離がある場合を×とした。

【0090】

(7) モルタル(水硬性組成物)の調製及び評価

(7-1) モルタルの調製

表2に示す配合条件で、モルタルミキサー(株式会社ダルトン製 万能混合攪拌機 型式:5DM-03-)を用いて、セメント(C)、細骨材(S)を投入し空練りを10秒行い、水硬性組成物用添加剤を含む練り水(W)を加えた。この際、空気連行量が2%以下になるよう消泡剤を添加した。そして、モルタルミキサーの低速回転(63rpm)にて60秒間、更に高速回転(128rpm)にて120秒間本混練りしてモルタルを調製し、後述の硬化強度の評価に用いた。

20

【0091】

また、練り水中の水硬性組成物用添加剤量は微量であるため、水硬性組成物用添加剤の量も含めた練り水の量を表2のWとした。

【0092】

【表2】

30

W/C	W	C	S
50重量%	400g	800g	1600g

【0093】

- ・水(W)：練り水(水硬性組成物用分散剤を含む)

- ・セメント(C)：表1のC1～C6のいずれか

40

- ・細骨材(S)：城陽産、山砂、 $FM = 2.67$ 、密度 2.56 g/cm^3

水とセメントの重量比(W/C)は0.50(50重量%)である。細骨材はセメント100重量部に対して200重量部である。

【0094】

(7-2) 硬化強度の評価

JIS A 1132に基づき、円柱型プラモールド(底面の直径:5cm、高さ10cm)の型枠5個に、それぞれ二層詰め方式によりモルタルを充填し、20℃の室内にて気中(20%)養生を行い硬化させた。モルタル調製から24時間後に硬化した供試体を型枠から脱型し供試体を得た。これらの供試体の内、3個の24時間後の圧縮強度を測定した。表4ではさらに残りの2個の供試体を7日まで20℃で水中養生を行い、7日後の

50

圧縮強度を測定した。供試体の圧縮強度は J I S A 1 1 0 8 に基づいて測定し、供試体 3 個（24 時間後）又は 2 個（7 日後）の平均値を求めた。

【 0 0 9 5 】

評価結果を表 3 ~ 9 に示した。

【 0 0 9 6 】

表 3 にセメントの種類を変えた結果を示した。表 4 ~ 9 は各セメントにおける分散剤、多価アルコール、アミン化合物及びその他の化合物の種類及び量を変えた場合の結果を示した。

【 0 0 9 7 】

【表 3】

種類	セメント		分散剤		A成分		B成分		A成分/B成分 (重量比)	添加剤 安定性	圧縮強度(24時間)	
	C ₄ AF 含有量 (重量%)	二水石膏 含有量 (重量%)	種類	添加量*1 (重量部)	種類	添加量*1 (重量部)	種類	添加量*1 (重量部)			測定値 (N/mm ²)	強度向上率*2
C1	11.8	4.9	PC1	0.12	GLYEO1	0.06	MDEA	0.04	60/40	○	13.6	140
C2	6.7	1.7	PC1	0.12	GLYEO1	0.06	MDEA	0.04	60/40	○	9.7	277
C3	7.2	0.6	PC1	0.12	GLYEO1	0.06	MDEA	0.04	60/40	○	8.6	128
C4	0.4	2.6	PC1	0.12	GLYEO1	0.06	MDEA	0.04	60/40	○	13.0	102
C5	10.1	0.3	PC1	0.12	GLYEO1	0.06	MDEA	0.04	60/40	○	14.1	122
C6	1.1	0.0	PC1	0.12	GLYEO1	0.06	MDEA	0.04	60/40	○	23.7	110

【0098】

* 1 セメント100重量部に対する重量部

* 2 各セメントに、分散剤のみを含有する水硬性組成物添加剤(A成分、B成分、その

10

20

30

40

50

他の成分を含有しない添加剤)を用いた場合の強度を100とした強度向上率

【0099】

表3からC₄AFが6.0重量%以上15重量%以下、二水石膏が0.5重量%以上10重量%以下のセメント(C1~C3)では、グリセリンのエチレンオキサイド平均1モル付加物とメチルジエターノールアミンの併用で強度向上率が大きくなるのに対し、C₄AFが6.0重量%未満のセメント(C4)又は二水石膏が0.5重量%未満のセメント(C5及びC6)では、これらを併用しても強度向上率は併用しない場合とほとんど値は変わらないことがわかる。

【0100】

他の成分を含有しない添加剤)を用いた場合の強度を100とした強度向上率

* 3 A成分とB成分の合計100重量部に対する、硝酸塩と亜硝酸塩の重量部

* 4 分散剤、A成分、B成分及びその他の化合物の合計の固形分に基づく濃度

【0102】

【表 5】

	セメント 種類	水硬性組成物用添加剤						添加剤 安定性	圧縮強度		
		分散剤		A成分		B成分			A成分/B成分 (重量比)	測定値 (N/mm ²)	24時間 強度向上率*2
		種類	添加量*1 (重量部)	種類	添加量*1 (重量部)	種類	添加量*1 (重量部)				
比較例	2-1-1	PC1	0.12	—	—	—	—	—	3.5	100	
	2-1-2	PC1	0.12	GlyEO1	0.1	—	—	100/0	4.5	129	
	2-1-3	PC1	0.12	—	—	MDEA	0.1	0/100	4.4	126	
	2-1-4	PC1	0.12	GlyEO4	0.06	MDEA	0.1	38/62	4.3	123	
	2-1-5	PC1	0.12	GlyEO1	0.06	DMEA	0.1	38/62	4.3	123	
	2-1-6	PC1	0.12	GlyEO1	0.06	BDEA	0.04	60/40	7.8	223	
実施例	2-1-1	PC1	0.12	GlyEO1	0.06	MDEA	0.04	60/40	9.7	277	
	2-1-2	PC1	0.12	GlyEO1	0.08	MDEA	0.02	80/20	10.4	297	
	2-1-3	PC1	0.12	GlyEO1	0.04	MDEA	0.06	40/60	8.6	246	
	2-1-4	PC1	0.12	GlyEO1	0.09	MDEA	0.01	90/10	8.1	231	
	2-1-5	PC1	0.12	GlyEO1	0.06	TIPA	0.04	60/40	9.2	263	
	2-1-6	PC1	0.12	GlyEO1	0.06	EDEA	0.04	60/40	8.4	240	
	2-1-7	PC1	0.12	Glycerin	0.06	MDEA	0.04	60/40	12.1	346	
	2-1-8	PC1	0.12	GlyEO2	0.06	MDEA	0.04	60/40	9.2	263	
比較例	2-2-1	NSF	0.20	—	—	—	—	—	3.2	100	
実施例	2-2-1	NSF	0.20	GlyEO1	0.06	EDEA	0.04	60/40	8.8	276	
比較例	2-3-1	PC2	0.12	—	—	—	—	—	3.7	100	
実施例	2-3-1	PC2	0.12	GlyEO1	0.06	EDEA	0.04	60/40	9.2	250	

【 0 1 0 3 】

* 1 セメント 100 重量部に対する重量部

* 2 各セメントに、分散剤のみを含有する水硬性組成物添加剤 (A成分、B成分、その

10

20

30

40

50

他の成分を含有しない添加剤)を用いた場合の強度を100とした強度向上率
 【0104】
 【表6】

	セメント 種類	水硬性組成物用添加剤								添加剤 安定性	圧縮強度	
		分散剤		A成分		B成分		A成分/B成分 (重量比)	測定値 (N/mm ²)		24時間 強度向上率*2	
		種類	添加量*1 (重量部)	種類	添加量*1 (重量部)	種類	添加量*1 (重量部)					
3-1	比較例 C3	PC1	0.12	-	-	-	-	-	-	○	6.7	100
3-2		PC1	0.12	GlyEO1	0.1	-	-	100/0	○	7.6	113	
3-3		PC1	0.12	-	MDEA	0.1	-	0/100	○	7.5	112	
3-4		PC1	0.12	DEG	0.1	-	-	100/0	○	7.1	106	
3-5		PC1	0.12	-	TEA	0.1	-	0/100	○	7.3	109	
3-6		PC1	0.12	DEG	0.06	MDEA	0.04	60/40	○	7.3	109	
3-7		PC1	0.12	DEG	0.06	TEA	0.04	60/40	○	7.5	112	
3-8		PC1	0.12	GlyEO1	0.06	TEA	0.04	60/40	○	7.7	115	
3-1	実施例 C3	PC1	0.12	GlyEO1	0.06	MDEA	0.04	60/40	○	8.6	128	
3-2		PC1	0.12	Glycerin	0.06	MDEA	0.04	60/40	○	8.4	125	

10

20

30

40

* 1 セメント100重量部に対する重量部

* 2 各セメントに、分散剤のみを含有する水硬性組成物添加剤（A成分、B成分、その他の成分を含有しない添加剤）を用いた場合の強度を100とした強度向上率

【0106】

【表7】

	セメント 種類	水硬性組成物用添加剤								添加剤 安定性	圧縮強度	
		分散剤		A成分		B成分		A成分/B成分 (重量比)	測定値 (N/mm ²)		24時間 強度向上率*2	
		種類	添加量*1 (重量部)	種類	添加量*1 (重量部)	種類	添加量*1 (重量部)					
4-1	C4	PC1	0.12	-	-	-	-	-	○	12.8	100	
4-2		PC1	0.12	GlyEO1	0.1	-	-	100/0	○	12.7	99	
4-3		PC1	0.12	-	-	MDEA	0.1	0/100	○	13.7	107	
4-4		PC1	0.12	GlyEO1	0.06	MDEA	0.04	60/40	○	13.0	102	
比較例												

10

20

30

40

【0107】

* 1 セメント100重量部に対する重量部

50

* 2 各セメントに、分散剤のみを含有する水硬性組成物添加剤（A成分、B成分、その他の成分を含有しない添加剤）を用いた場合の強度を100とした強度向上率

【0108】

【表8】

	セメント 種類	水硬性組成物用添加剤								圧縮強度	
		分散剤		A成分		B成分		A成分/B成分 (重量比)	添加剤 安定性	測定値 (N/mm ²)	24時間 強度向上率*2
		種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)				
5-1	C5	PC1	0.12	-	-	-	-	-	○	11.6	100
5-2		PC1	0.12	GlyEO1	0.1	-	-	100/0	○	11.5	99
5-3		PC1	0.12	-	MDEA	0.1	-	0/100	○	14.4	124
5-4		PC1	0.12	GlyEO1	0.06	MDEA	0.04	60/40	○	14.1	122
比較例											

10

20

30

40

50

【 0 1 0 9 】

* 1 セメント 1 0 0 重量部に対する重量部

* 2 各セメントに、分散剤のみを含有する水硬性組成物添加剤（A成分、B成分、その他の成分を含有しない添加剤）を用いた場合の強度を 1 0 0 とした強度向上率

【 0 1 1 0 】

【表 9】

	セメント 種類	水硬性組成物用添加剤								添加剤 安定性	圧縮強度	
		分散剤		A成分		B成分		A成分/B成分 (重量比)	測定値 (N/mm ²)		24時間 強度向上率 ^{*2}	
		種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)					
6-1	C6	PC1	0.12	—	—	—	—	—	—	○	21.5	100
6-2		PC1	0.12	GlyEO1	0.1	—	—	100/0	23.2	○	23.2	108
6-3		PC1	0.12	—	—	—	MDEA	0.1	0/100	○	24.3	113
6-4		PC1	0.12	GlyEO1	0.06	0.04	MDEA	0.04	60/40	○	23.7	110
比較例												

【0111】

* 1 セメント100重量部に対する重量部

* 2 各セメントに、分散剤のみを含有する水硬性組成物添加剤（A成分、B成分、その

10

20

30

40

50

他の成分を含有しない添加剤)を用いた場合の強度を100とした強度向上率

【0112】

表4~6の C_4AF が6.0重量%以上15重量%以下、二水石膏が0.5重量%以上10重量%以下のセメント(C1~C3)では、本発明のA成分である多価アルコールと本発明のB成分であるアミン化合物の特定の化合物の併用で強度向上率が大きくなること、表7~9の C_4AF が6.0重量%未満のセメント(C4)又は二水石膏が0.5重量%未満のセメント(C5及びC6)では、これらを併用しても強度向上率は併用しない場合とほとんど値はかわらないこと、がわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 22/08 (2006.01) C 0 4 B 22/08 B

(72)発明者 佐川 桂一郎
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
(72)発明者 長澤 浩司
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
(72)発明者 川上 博行
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

審査官 伊藤 真明

(56)参考文献 特表2008-542182(JP,A)
国際公開第2012/008517(WO,A1)
特開2008-239416(JP,A)
特開平11-060298(JP,A)
国際公開第2011/161447(WO,A1)
欧州特許出願公開第02105419(EP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C 0 4 B 7 / 0 0 - 3 2 / 0 2
C 0 4 B 4 0 / 0 0 - 4 0 / 0 6
C 0 4 B 1 0 3 / 0 0 - 1 1 1 / 9 4