

明 細 書

発明の名称：水硬性組成物用混和剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、水硬性組成物用混和剤組成物、水硬性組成物、水硬性組成物の製造方法、及び水硬性組成物の硬化体の製造方法に関する。

[0002] 背景技術

セメントや高炉スラグなどの水硬性粉体は、水と反応して硬化する性質があり、砂と混合することでモルタル、更に砂利と混合することでコンクリートと呼ばれる。これらの材料は、硬化前は容易にその形態を変えることができるため、様々な構造物に用いられてきた。また、硬化前のコンクリートなどに、化学薬剤を添加することで作業可能時間の改善や、ワーカビリティの改善を付与することができる。化学薬剤の多くは界面活性剤が使用されており、場合によっては過剰に気泡を発生させてしまうことで強度低下を引き起こす。そのため、これら化学薬剤の多くは消泡剤が含まれている。

[0003] 特表2005-500232号公報には、(A)ポリカルボン酸又はその塩もしくは誘導体を含んで成る減水剤、及び(B)特定の構造式で表される平均分子量が100以上から1500以下の第三級アミン系消泡剤、を含んで成る水和性セメント組成物改質用混和剤系が開示されている。

[0004] 特開2000-247704号公報には、アミド結合が介在してもよい非置換又は水酸基もしくはハロゲン置換の炭素数が6～24であるアルキル基又はアルケニル基を有する有機アミンの塩からなるセメント組成物用消泡剤が開示されている。

[0005] 発明の概要

水硬性組成物用の分散剤として、ポリカルボン酸系分散剤が知られている。ポリカルボン酸系分散剤は、流動性、流動保持性などに優れ、また、性能の設計がしやすい分散剤である。ポリカルボン酸系分散剤には、製造過程で酸触媒を用いるものがある。水硬性組成物に悪影響を及ぼさない限り、ポリカルボン酸系分散剤中に酸触媒が残存しても問題は無い。

一方、ポリカルボン酸系分散剤とアミン系消泡剤とを配合して一液型の製剤を得ることは、作業性などの点で望ましい。その場合、保存安定性と消泡性の両方に優れることが望まれる。

[0006] しかしながら、製造過程でスルホン酸系の酸触媒を用いたポリカルボン酸系分散剤にアミン系消泡剤を組み合わせると一液型の製剤にすると、分相したり、結晶が析出したりして、得られた製剤の保存安定性が損なわれる場合があることが判明した。

[0007] なお、消泡剤にはエーテル系消泡剤もあるが、エーテル系消泡剤とポリカルボン酸系分散剤を一液型の製剤とすると、製品上部にクリーミングを生じ、保存安定性に劣る。

[0008] 本発明は、保存安定性及び消泡性に優れた水硬性組成物用混和剤組成物を提供する。

[0009] 本発明は、(A) ポリカルボン酸系分散剤〔以下、(A) 成分という〕と、(B) 1つの炭素数9以上12以下の炭化水素基と2つのメチル基とを有する第3アミン化合物〔以下、(B) 成分という〕と、(C) スルホン酸又はその塩〔以下、(C) 成分という〕とを含有する、水硬性組成物用混和剤組成物に関する。

[0010] また、本発明は、前記本発明の水硬性組成物用混和剤組成物と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有する、水硬性組成物に関する。

[0011] また、本発明は、前記本発明の水硬性組成物用混和剤組成物と、水硬性粉体と、骨材と、水とを混合する、水硬性組成物の製造方法に関する。

[0012] また、本発明は、前記本発明の水硬性組成物用混和剤組成物と、水硬性粉体と、骨材と、水とを混合して水硬性組成物を製造し、当該水硬性組成物を硬化させる、水硬性組成物の硬化体の製造方法に関する。

[0013] 本発明によれば、保存安定性及び消泡性に優れた水硬性組成物用混和剤組成物が提供される。本発明の水硬性組成物用混和剤組成物は、とりわけ低温での保存安定性に優れる。

[0014] 発明を実施するための形態

本発明の（Ｂ）成分は主に消泡性の発現に寄与する成分である。（Ｂ）成分の消泡性は、（Ｂ）成分が塩基性である水硬性組成物スラリー系において疎水性が向上することで泡膜への配向性が向上し、破泡を促すことによりもたらされ则认为られる。この疎水性（消泡性）の観点から、（Ｂ）成分の化合物は長鎖の炭化水素基を有するアミン化合物であること、また、その炭化水素基は一定の炭素数以上であることが好ましい。一方、ポリカルボン酸系分散剤とアミン系消泡剤とを組み合わせた場合は、スルホン酸塩の混入、例えば、ポリカルボン酸の合成過程で触媒として用いたスルホン酸塩の混入により、一液型製剤の安定性は低下する傾向を示す。しかし、本発明では、（Ｂ）成分を用いることで、組成物の保存安定性も良好となる。これは、（Ｂ）成分の炭化水素基が一定の炭素数以下であることから、（Ｂ）成分のスルホン酸塩の結晶化が抑制され、（Ｂ）成分が混和剤組成物中で安定に存在できるためであると考えられる。このような観点で、本発明では、（Ｂ）成分として、炭素数 9 以上 12 以下の炭化水素基を有する第 3 アミン化合物を用いる。

[0015] 〔水硬性組成物用混和剤組成物〕

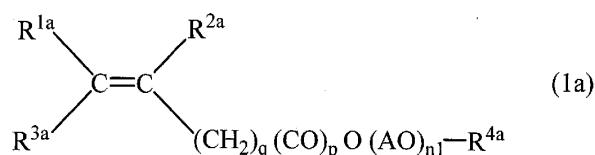
<（Ａ）成分>

（Ａ）成分は、ポリカルボン酸系分散剤である。

ポリカルボン酸系分散剤としては、下記一般式（１ a）で示される単量体（１ a）を構成単量体として含む共重合体が初期流動性の観点から、好ましい。

ポリカルボン酸系分散剤としては、下記一般式（１ a）で示される単量体（１ a）と下記一般式（２ a）で示される単量体（２ a）とを構成単量体として含む共重合体がより好ましい。

[0016] 〔化 1〕



[0017] [式中、

R^{1a} 、 R^{2a} ：同一でも異なっても良く、水素原子又はメチル基

R^{3a} ：水素原子又は $-COO(AO)_{n1}X^1$

R^{4a} ：水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基

AO：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

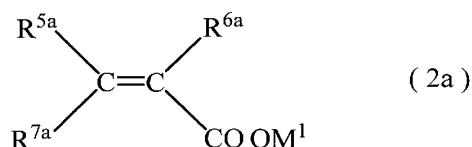
$n1$ ：AOの平均付加モル数であり、1以上300以下の数

q：0以上2以下の数

p：0又は1

を示す。]

[0018] [化2]



[0019] [式中、

R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} ：同一でも異なっても良く、水素原子、メチル基又は $(CH_2)_rCOOM^2$ であり、 $(CH_2)_rCOOM^2$ は、 $COOM^1$ 又は他の $(CH_2)_rCOOM^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1 、 M^2 は存在しない。

M^1 、 M^2 ：同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロアルキル基又はアルケニル基

r：0以上2以下の数

を示す。]

[0020] 一般式（1a）中、 R^{1a} は、流動保持性の観点から、水素原子が好ましい

。

一般式（1a）中、 R^{2a} は、流動保持性の観点から、メチル基が好ましい

。

一般式(1a)中、 R^{3a} は、流動保持性の観点から、水素原子が好ましい。
。

一般式(1a)中、 R^{4a} は、流動保持性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

一般式(1a)中、AOは、流動保持性の観点から、エチレンオキシ基が好ましい。AOはエチレンオキシ基を含むことが好ましい。

一般式(1a)中、 n_1 は、AOの平均付加モル数であり、流動保持性の観点から、1以上、好ましくは5以上、より好ましくは7以上、そして、300以下、好ましくは250以下、より好ましくは200以下、更に好ましくは150以下、より更に好ましくは100以下、より更に好ましくは70以下、より更に好ましくは50以下、より更に好ましくは30以下である。

一般式(1a)中、流動保持性の観点から、 q は、0が好ましい。

一般式(1a)中、流動保持性の観点から、 p は、1が好ましい。

[0021] 単量体(1a)を製造する際に酸触媒としてスルホン酸を使用することがある。例えば、特開2008-214638号公報にそのような方法の記載がある。本発明の(A)成分を製造する際は、本発明の効果を損なわない限り、そのような方法で製造された単量体(1a)とスルホン酸とを含む混合物を、そのまま用いることができる。

[0022] 一般式(2a)中、流動保持性の観点から、 R^{5a} は、水素原子が好ましい。
。

一般式(2a)中、流動保持性の観点から、 R^{6a} は、メチル基が好ましい

。

一般式(2a)中、流動保持性の観点から、 R^{7a} は、水素原子が好ましい

。

$(CH_2)_rCOOM^1$ については、 $COOM^1$ 又は他の $(CH_2)_rCOOM^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1 、 M^2 は存在しない。

M^1 と M^2 は同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アル

カリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、置換アルキルアンモニウム基、アルキル基、ヒドロアルキル基又はアルケニル基である。

M¹、M²のアルキル基、ヒドロアルキル基、及びアルケニル基は、それぞれ、炭素数1以上4以下が好ましい。

M¹とM²は、同一でも異なっても良く、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム基、又はアルキルアンモニウム基が好ましく、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、又はアンモニウム基がより好ましく、水素原子、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属（1／2原子）が更に好ましく、水素原子、又はアルカリ金属がより更に好ましい。

流動保持性の観点から、一般式（2a）中の（CH₂）_rCOOM²のrは、1が好ましい。

[0023] 単量体（1a）を構成単量体として含む共重合体は、流動保持性の観点から、構成単量体中の単量体（1a）の合計量が、好ましくは90質量%以上、より好ましくは92質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下である。この合計量は、100質量%であってもよい。

単量体（1a）と単量体（2a）とを構成単量体として含む共重合体は、流動保持性の観点から、構成単量体中の単量体（1a）と単量体（2a）の合計量が、好ましくは90質量%以上、より好ましくは92質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下である。この合計量は、100質量%であってもよい。

[0024] 単量体（1a）と単量体（2a）とを構成単量体として含む共重合体は、単量体（1a）と単量体（2a）の合計中の単量体（2a）の割合が、水硬性組成物の流動保持性の観点から、好ましくは40モル%以上、そして、好ましくは90モル%以下、より好ましくは85モル%以下、更に好ましくは80モル%以下である。

[0025] ポリカルボン酸系分散剤、更に単量体（１ a）を構成単量体として含む共重合体、更に単量体（１ a）と単量体（２ a）とを構成単量体として含む共重合体の重量平均分子量は、水硬性組成物の流動保持性の観点から、好ましくは 20,000 以上、より好ましくは 30,000 以上、更に好ましくは 40,000 以上、そして、好ましくは 100,000 以下、より好ましくは 100,000 未満、更に好ましくは 80,000 以下である。

[0026] ポリカルボン酸系分散剤、更に単量体（１ a）を構成単量体として含む共重合体、更に単量体（１ a）と単量体（２ a）とを構成単量体として含む共重合体の重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれ、以下の条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定されたものである。

*GPC 条件

装置：GPC（HLC-8320GPC）東ソー株式会社製

カラム：G4000PWXL+G2500PWXL（東ソー株式会社製）

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：RI

サンプルサイズ：0.2mg/mL

標準物質：ポリエチレングリコール換算（分子量既知の単分散ポリエチレングリコール、分子量 87,500、250,000、145,000、46,000、24,000）

[0027] 本発明の水硬性組成物は、初期流動性及び流動保持性の観点から、水硬性粉体 100 質量部に対して、ポリカルボン酸系分散剤を、好ましくは 0.1 質量部以上、より好ましくは 0.2 質量部以上、そして、好ましくは 3.5 質量部以下、より好ましくは 2 質量部以下含有する。

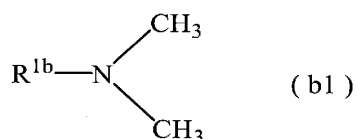
[0028] ポリカルボン酸系分散剤は、AO の平均付加モル数や単量体（１ a）単量体（２ a）の割合などが異なる分散剤を 2 種以上用いることもできる。

[0029] < (B) 成分 >

(B) 成分は、1つの炭素数9以上12以下の炭化水素基と2つのメチル基とを有する第3アミン化合物である。すなわち、窒素原子に結合する3つの基のうち1つが炭素数9以上12以下の炭化水素基であり、2つがメチル基である第3アミン化合物である。ここで、前記炭化水素基は、好ましくは炭素数10以上である。前記炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基が挙げられ、アルキル基が好ましい。

[0030] (B) 成分は、下記一般式 (b1) で表される化合物が好ましい。

[0031] [化3]



[0032] [式中、R^{1b}は、炭素数9以上12以下の炭化水素基、好ましくはアルキル基又はアルケニル基、より好ましくはアルキル基を示す。]

[0033] (B) 成分としては、N，N－ジメチルデシルアミン、N，N－ジメチルドデシルアミンが挙げられる。

本発明では、(B) 成分として、N，N－ジメチルデシルアミンとN，N－ジメチルドデシルアミンとを併用することができる。この場合、N，N－ジメチルデシルアミン／N，N－ジメチルドデシルアミンの質量比は、好ましくは10／90以上、より好ましくは20／80以上、好ましくは99／1以下、より好ましくは90／10以下である。

[0034] < (C) 成分 >

(C) 成分は、スルホン酸又はその塩である。

スルホン酸は、総炭素数1以上9以下のスルホン酸が好ましい。

スルホン酸は、総炭素数1以上9以下の芳香族スルホン酸が好ましい。

塩は、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩、アルカノールアミン塩、アミン塩、アンモニウム塩などが挙げられる。塩は、アルカリ金属塩が好ましい。

[0035] (C) 成分は、炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸又はその塩が好ましい。

(C) 成分は、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸及びこれらの塩から選ばれる 1 種以上の化合物がより好ましい。

(C) 成分は、p-トルエンスルホン酸又はその塩が更に好ましい。

(C) 成分は、p-トルエンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩がより更に好ましい。

[0036] <組成、任意成分等>

本発明の水硬性組成物用混和剤組成物は、(A) 成分を、好ましくは 5 質量%以上、より好ましくは 10 質量%以上、更に好ましくは 15 質量%以上、そして、好ましくは 60 質量%以下、より好ましくは 50 質量%以下、更に好ましくは 40 質量%以下含有する。

[0037] 本発明の水硬性組成物用混和剤組成物は、(B) 成分を、好ましくは 0.01 質量%以上、より好ましくは 0.05 質量%以上、更に好ましくは 0.10 質量%以上、そして、好ましくは 5 質量%以下、より好ましくは 4 質量%以下、更に好ましくは 3 質量%以下含有する。

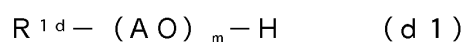
[0038] 本発明の水硬性組成物用混和剤組成物は、(C) 成分を、好ましくは 0.01 質量%以上、より好ましくは 0.05 質量%以上、更に好ましくは 0.10 質量%以上、そして、好ましくは 0.40 質量%以下、より好ましくは 0.35 質量%以下、更に好ましくは 0.23 質量%以下、より更に好ましくは 0.22 質量%以下、より更に好ましくは 0.21 質量%以下含有する。

[0039] 本発明の水硬性組成物用混和剤組成物は、消泡性及び分散性の観点から、(A) 成分と (B) 成分との質量比 (A) / (B) が、好ましくは 10 以上、より好ましくは 20 以上、更に好ましくは 30 以上、そして、好ましくは 4000 以下、より好ましくは 3900 以下、更に好ましくは 3800 以下、より更に好ましくは 2000 以下、より更に好ましくは 1000 以下、より更に好ましくは 500 以下、より更に好ましくは 350 以下である。

[0040] 本発明の水硬性組成物用混和剤組成物は、分散性の観点から、(A)成分と(C)成分との質量比(A)/(C)が、好ましくは15以上、より好ましくは25以上、更に好ましくは50以上、より更に好ましくは100以上、そして、好ましくは6000以下、より好ましくは5900以下、更に好ましくは5800以下、より更に好ましくは3000以下、より更に好ましくは2000以下、より更に好ましくは1000以下、より更に好ましくは500以下である。

[0041] 本発明の水硬性組成物用混和剤組成物は、一液型製剤の保存安定性の観点から、(B)成分と(C)成分との質量比(B)/(C)が、好ましくは0.02以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.10以上、より更に好ましくは0.15以上、そして、好ましくは500以下、より好ましくは450以下、更に好ましくは400以下、より更に好ましくは200以下、より更に好ましくは100以下、より更に好ましくは50以下、より更に好ましくは30以下、より更に好ましくは10以下、より更に好ましくは5以下である。

[0042] 本発明の水硬性組成物用混和剤組成物は、更に、(D)一般式(d1)で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル〔以下、(D)成分という〕を含有することができる。(D)成分は一液型製剤の保存安定性及び消泡性の観点から好ましい成分である。



〔式中、

R^{1d} ：炭素数4以上20以下のアルキル基

AO：エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基から選ばれる基

m：AOの平均付加モル数であり、1以上300以下の数を表す。〕

[0043] 一般式(d1)中、 R^{1d} の炭素数は、好ましくは6以上、より好ましくは8以上、そして、好ましくは22以下、より好ましくは20以下である。

一般式(d1)中、AOは、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の共

重合物が好ましい。AOがプロピレンオキシ基を含むことが好ましい。

一般式(d1)中、mはAOの平均付加モル数であり、好ましくは5以上、より好ましくは10以上、そして、好ましくは40以下、より好ましくは35以下の数である。

[0044] 本発明の水硬性組成物用混和剤組成物が(D)成分を含有する場合、該組成物は、(D)成分を、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、そして、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下含有する。

[0045] 本発明の水硬性組成物用混和剤組成物は、任意成分として、水溶性高分子化合物、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張材、防水剤、遅延剤、急結剤、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、防腐剤などの成分〔(A)成分～(D)成分に該当するものを除く〕などを含有することができる。

[0046] 本発明の水硬性組成物用混和剤組成物は、水を含有することが好ましい。水は、組成物の残部を構成する成分であり、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び任意成分との合計が100質量%となる量で用いられる。

[0047] 本発明の水硬性組成物用混和剤組成物が水を含有する場合、20℃でのpHは、1以上、2以上、3以上、4以上、又は5以上、そして、10以下、9以下、8以下、7以下、又は6以下から選択できる。水硬性組成物用混和剤組成物の保存安定性の観点では、pHは、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、そして、好ましくは6以下である。水硬性組成物用混和剤組成物のpHを酸性側(pH6以下)に調整すると、組成物中の水素イオン濃度が向上し、(C)成分の酸かい離平衡におけるかい離度が低下し、その結果、(B)成分との塩が形成されにくくなるため、組成物の保存安定性がより向上するものと考えられる。

[0048] 本発明は、(C)スルホン酸又はその塩の存在下で、前記単量体(1a)を含む単量体、更に前記単量体(1a)と前記単量体(2a)とを含む単量体を反応させて(A)ポリカルボン酸系分散剤及び(C)スルホン酸又はそ

の塩を含有する混合物を得ること、

該混合物と（Ｂ）１つの炭素数９以上１２以下の炭化水素基と２つのメチル基とを有する第３アミン化合物とを混合して水硬性組成物用混和剤組成物を得ること、

を行う、水硬性組成物用混和剤組成物の製造方法を提供する。この製造方法での前記反応は、公知の方法、例えば、特許第３２２１３９９号公報、特許第３１８４６９８号公報、特許第３６００１００号公報、特許第２７７４４４５号公報などに記載のポリカルボン酸系分散剤の合成方法を参照して実施することができる。この製造方法には、本発明の水硬性組成物用混和剤組成物で述べた事項を適宜適用することができる。その際、前記組成物における含有量は、混合量ないし配合量に置き換えて適用することができる。

[0049] 〔水硬性組成物〕

本発明の水硬性組成物は、前記本発明の水硬性組成物用混和剤組成物と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有する、水硬性組成物である。本発明の水硬性組成物は、前記本発明の水硬性組成物用混和剤組成物と、水硬性粉体と、骨材と、水とを配合してなる水硬性組成物である。

[0050] 本発明の水硬性組成物に用いる（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分の好ましい態様は本発明の混和剤組成物と同じである。

[0051] 骨材としては、細骨材及び粗骨材から選ばれる骨材が挙げられる。細骨材として、ＪＩＳ Ａ０２０３－２０１４中の番号２３１１で規定されるものが挙げられる。細骨材としては、川砂、陸砂、山砂、海砂、石灰砂、珪砂及びこれらの砕砂、高炉スラグ細骨材、フェロニッケルスラグ細骨材、軽量細骨材（人工及び天然）及び再生細骨材等が挙げられる。また、粗骨材として、ＪＩＳ Ａ０２０３－２０１４中の番号２３１２で規定されるものが挙げられる。例えば粗骨材としては、川砂利、陸砂利、山砂利、海砂利、石灰砂利、これらの碎石、高炉スラグ粗骨材、フェロニッケルスラグ粗骨材、軽量粗骨材（人工及び天然）及び再生粗骨材等が挙げられる。細骨材、粗骨材は種類の違うものを混合して使用しても良く、単一の種類のものを使用しても良い。

。

- [0052] 本発明の水硬性組成物中における、(A)成分と(B)成分との質量比(A)/(B)、(A)成分と(C)成分との質量比(A)/(C)、(B)成分と(C)成分との質量比(B)/(C)は、それぞれ、本発明の水硬性組成物用混和剤組成物で述べた範囲から選択できる。
- [0053] 本発明の水硬性組成物は、分散性及び強度発現性の観点から、水硬性粉体100質量部に対して、(A)成分を、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.05質量部以上、更に好ましくは0.10質量部以上、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは2質量部以下含有する。
- [0054] 本発明の水硬性組成物は、分散性及び消泡性の観点から、水硬性粉体100質量部に対して、(B)成分を、好ましくは0.0001質量部以上、より好ましくは0.0003質量部以上、更に好ましくは0.0007質量部以上、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.25質量部以下、更に好ましくは0.10質量部以下含有する。
- [0055] 本発明の水硬性組成物は、分散性及び一液型製剤の保存安定性の観点から、水硬性粉体100質量部に対して、(C)成分を、好ましくは0.0001質量部以上、より好ましくは0.0003質量部以上、更に好ましくは0.0007質量部以上、そして、好ましくは0.020質量部以下、より好ましくは0.015質量部以下、更に好ましくは0.01質量部以下含有する。
- [0056] また、本発明の水硬性組成物では、施工性の観点から、水/水硬性粉体の比率(質量比)は、好ましくは0.15以上、より好ましくは0.2以上、そして、好ましくは2以下、より好ましくは1以下である。
- [0057] 水硬性組成物がコンクリートの場合、粗骨材の使用量は、水硬性組成物の強度の発現とセメント等の水硬性粉体の使用量を低減し、型枠等への充填性を向上する観点から、嵩容積は好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、更に好ましくは60%以上であり、そして、好ましくは100%以

下、より好ましくは90%以下、更に好ましくは80%以下である。嵩容積は、コンクリート1 m³中の粗骨材の容積（空隙を含む）の割合である。

また、水硬性組成物がコンクリートの場合、細骨材の使用量は、型枠等への充填性を向上する観点から、好ましくは500 kg/m³以上、より好ましくは600 kg/m³以上、更に好ましくは700 kg/m³以上であり、そして、好ましくは1,000 kg/m³以下、より好ましくは900 kg/m³以下である。

水硬性組成物がモルタルの場合、細骨材の使用量は、好ましくは800 kg/m³以上、より好ましくは900 kg/m³以上、更に好ましくは1,000 kg/m³以上であり、そして、好ましくは2,000 kg/m³以下、より好ましくは1,800 kg/m³以下、更に好ましくは1,700 kg/m³以下である。

[0058] 本発明の水硬性組成物は、任意成分として、遅延剤、硬化促進剤、AE剤、膨張剤、起泡剤、増粘剤、流動化剤、発泡剤、防水剤などを含有することができる。

[0059] [水硬性組成物の製造方法]

本発明の水硬性組成物の製造方法は、前記本発明の水硬性組成物用混和剤組成物と、水硬性粉体と、骨材と、水とを混合する、水硬性組成物の製造方法である。これらの成分の混合は、公知の方法で行うことができる。

[0060] 本発明の水硬性組成物の製造方法に用いる（A）成分、（B）成分、（C）成分、水硬性粉体、骨材の好ましい態様は本発明の混和剤組成物と同じである。

[0061] 本発明の水硬性組成物の製造方法では、（A）成分、（B）成分、（C）成分を、（A）成分と（B）成分との質量比（A）／（B）、（A）成分と（C）成分との質量比（A）／（C）、（B）成分と（C）成分との質量比（B）／（C）が、それぞれ、本発明の水硬性組成物用混和剤組成物で述べた範囲となるように混合することができる。

[0062] 本発明の水硬性組成物の製造方法では、（A）成分、（B）成分、（C）

成分を、水硬性粉体に対して、それぞれ、本発明の水硬性組成物で述べた範囲となるように混合することができる。

[0063] また、本発明の水硬性組成物の製造方法では、施工性の観点から、水と水硬性粉体とを、水／水硬性組成物の比率（質量比）が、好ましくは0.15以上、より好ましくは0.2以上、そして、好ましくは2以下、より好ましくは1以下となるように配合する。

[0064] 水硬性組成物がコンクリートの場合、粗骨材の使用量は、水硬性組成物の強度の発現とセメント等の水硬性粉体の使用量を低減し、型枠等への充填性を向上する観点から、嵩容積は好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、更に好ましくは60%以上であり、そして、好ましくは100%以下、より好ましくは90%以下、更に好ましくは80%以下である。嵩容積は、コンクリート1 m³中の粗骨材の容積（空隙を含む）の割合である。

また、水硬性組成物がコンクリートの場合、細骨材の使用量は、型枠等への充填性を向上する観点から、好ましくは500 kg / m³以上、より好ましくは600 kg / m³以上、更に好ましくは700 kg / m³以上であり、そして、好ましくは1,000 kg / m³以下、より好ましくは900 kg / m³以下である。

水硬性組成物がモルタルの場合、細骨材の使用量は、好ましくは800 kg / m³以上、より好ましくは900 kg / m³以上、更に好ましくは1,000 kg / m³以上であり、そして、好ましくは2,000 kg / m³以下、より好ましくは1,800 kg / m³以下、更に好ましくは1,700 kg / m³以下である。

[0065] [水硬性組成物の硬化体の製造方法]

本発明の水硬性組成物の硬化体の製造方法は、前記本発明の水硬性組成物用混和剤組成物と、水硬性粉体と、骨材と、水とを混合して水硬性組成物を製造し、当該水硬性組成物を硬化させる、水硬性組成物の硬化体の製造方法である。

水硬性組成物を製造する工程は、本発明の水硬性組成物の製造方法を採用

することができる。この工程には、本発明の水硬性組成物の製造方法で述べた好ましい態様を適宜適用することができる。

水硬性組成物を硬化させる工程は、水硬性組成物を硬化させる公知の方法を採用することができる。水硬性組成物を硬化させる工程は、硬化体の用途、形状などを考慮して実施できる。

[0066] 実施例

＜実施例 1 ～ 4 及び比較例 1＞

(1) 混和剤組成物の調製

上水道水、下記 (A) 成分、下記 (B) 成分、下記 (C) 成分、及び必要に応じて下記 (D) 成分を、表の含有量 (残部は上水道水) となるように配合し、20℃で10分間、マグネティックスターラーを用いて攪拌し、混和剤組成物を調製した。より具体的には、表 1 ～ 7 の混和剤組成物は、マルエムスクリュー管 No. 7 に (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を投入し、マグネティックスターラーで5分間激しく攪拌して調製した。また混和剤組成物の pH は、20℃において、JIS K 3362 ; 2008 の項目 8. 3 に従って測定し、必要により、48%水酸化ナトリウム水溶液 (富士フイルム和光純薬株式会社製)、2 mol/L 塩酸 (富士フイルム和光純薬株式会社製) を使用して調整した。(C) 成分は、共重合体の合成法を考慮して、最終的な混和剤組成物中の含有量が表の通りとなるように添加した。なお、表中の各成分の含有量は、いずれも有効分に基づく質量%である (以下同様)。

[0067] ＜(A) 成分＞

- ・共重合体 1 : メタクリル酸/メトキシポリエチレングリコール (平均付加モル数 25) モノメタクリレート = 75 モル / 25 モル、重量平均分子量 = 50,000
- ・共重合体 2 : アクリル酸/ポリエチレングリコール (平均付加モル数 50) イソプレニルエーテル = 75 モル / 25 モル、重量平均分子量 = 60,000

・共重合体3：メタクリル酸／メトキシポリエチレングリコール（平均付加モル数10）モノメタクリレート＝50モル／50モル、重量平均分子量＝50,000

・共重合体4：メタクリル酸／メトキシポリエチレングリコール（平均付加モル数120）モノメタクリレート＝80モル／20モル、重量平均分子量＝50,000

共重合体1、3、4は、特許第3184698号公報記載の方法を必要に応じて参照して合成した。共重合体1、3では、p-トルエンスルホン酸ナトリウムを用いて製造した単量体を用いた。

また、共重合体2は、特許第3683176号公報に記載の方法を必要に応じて参照して合成した。共重合体2では、p-トルエンスルホン酸ナトリウムを用いずに製造した単量体を用いた。共重合体2は、p-トルエンスルホン酸ナトリウムの含有量の影響を確認するための評価にも使用した。

[0068] < (B) 成分 >

- ・N, N-ジメチルデシルアミン、花王株式会社製
- ・N, N-ジメチルドデシルアミン、花王株式会社製

[0069] < (B') 成分 ((B) 成分の比較化合物) >

- ・N, N-ジメチルオクチルアミン、花王株式会社製
- ・N, N-ジメチルテトラデシルアミン、東京化成工業株式会社製

[0070] < (C) 成分 >

- ・p-トルエンスルホン酸ナトリウム、東京化成工業株式会社製

[0071] < (D) 成分 >

- ・d-1：ポリオキシプロピレン（平均付加モル数5）アルキル（炭素数12～14）エーテル、花王株式会社製
- ・d-2：ポリオキシエチレン（平均付加モル数2）ポリオキシプロピレン（平均付加モル数6）アルキル（炭素数18）エーテル、花王株式会社製

[0072] (2) 保存安定性試験

混和剤組成物を50g、マルエムスクリー管 No. 7にサンプリング

し、5℃で保存した。経時的に混和剤組成物の外観を目視観察し、均一な状態を維持できる期間を測定した。保存後、6か月まで評価を行い、その時点で均一な状態である場合は、表中、「6か月以上」と記載した。

[0073] [表1]

		混和剤組成物中の含有量(質量%)							混和剤組成物のpH(20℃)	保存安定性
		(A)				(B)	(B')	(C)		
		共重合体1	共重合体2	共重合体3	共重合体4	N,N-ジメチルデシルアミン	N,N-ジメチルデトラデシルアミン	p-トルエンスルホン酸ナトリウム		
実施例	1-1	25	—	—	—	0.15	—	0.23	5.80	6か月以上
	1-2	25	—	—	—	0.20	—	0.23	5.82	6か月以上
	1-3	25	—	—	—	0.25	—	0.23	5.85	6か月以上
	1-4	—	25	—	—	0.15	—	0.12	5.29	6か月以上
	1-5	—	—	25	—	0.15	—	0.16	6.04	6か月以上
	1-6	35	—	—	—	0.21	—	0.32	2.30	6か月以上
	1-7	35	—	—	—	0.21	—	0.32	5.75	5か月
	1-8	40	—	—	—	0.24	—	0.37	2.41	6か月以上
	1-9	40	—	—	—	0.24	—	0.37	5.81	5か月
	1-10	—	—	—	25	0.15	—	0.25	2.17	4か月
	1-11	—	—	—	30	0.18	—	0.30	2.16	4か月
	1-12	—	—	—	30	0.18	—	0.30	3.13	4か月
	1-13	—	—	—	30	0.18	—	0.30	4.16	3か月
比較例	1-1	25	—	—	—	—	0.15	0.23	5.79	1日 (白色沈殿析出)

[0074] 実施例のように、本発明の(B)成分を(A)成分、(C)成分と組み合わせることで保存安定性に優れた混和剤組成物が得られることがわかる。一方、(B)成分に代えて(B')成分を用いた比較例1-1では、保存安定性が著しく低下することがわかる。

[0075]

[表2]

		混和剤組成物中の含有量(質量%)				保存安定性
		(A)	(B)		(C)	
		共重合体1	N,N-ジメチルデシルアミン／N,N-ジメチルデシルアミン		p-トルエンスルホン酸ナトリウム	
			質量比	合計含有量		
実施例	2-1	25	90／10	0.25	0.23	6か月以上
	2-2	25	80／20	0.12	0.23	6か月以上
	2-3	25		0.25	0.23	6か月以上
	2-4	25		0.50	0.23	6か月以上
	2-5	25		0.75	0.23	6か月以上
	2-6	25	70／30	0.12	0.23	6か月以上
	2-7	25		0.25	0.23	6か月以上
	2-8	25		0.50	0.23	6か月以上
	2-9	25	60／40	0.12	0.23	6か月以上
	2-10	25		0.25	0.23	6か月以上
	2-11	25		0.50	0.23	6か月以上

[0076] [表3]

		混和剤組成物中の含有量(質量%)			保存安定性
		(A)	(B)	(C)	
		共重合体2	N,N-ジメチルデシルアミン	p-トルエンスルホン酸ナトリウム	
実施例	3-1	25	0.15	0.06	6か月以上
	1-4	25	0.15	0.12	6か月以上
	3-2	25	0.15	0.18	6か月以上

[0077]

[表4]

		混和剤組成物中の含有量(質量%)					保存安定性
		(A)	(B)		(C)	(D)	
		共重合体1	N,N-ジメチルデシルアミン	N,N-ジメチルトデシルアミン	p-トルエンスルホン酸ナトリウム	d-1	
実施例	4-1	25	1.125	0.125	0.23	0.20	6か月以上
	4-2	25	1.000	0.250	0.23	0.20	6か月以上
	4-3	25	0.600	0.150	0.23	0.20	6か月以上
	4-4	25	0.700	0.300	0.23	0.20	6か月以上
	4-5	25	0.525	0.225	0.23	0.20	6か月以上
	4-6	25	0.625	0.625	0.23	0.20	6か月以上
	4-7	25	0.500	0.500	0.23	0.20	6か月以上
	4-8	25	0.375	0.375	0.23	0.20	6か月以上
	4-9	25	0.400	0.600	0.23	0.20	6か月以上

[0078] <実施例5及び比較例5>

(1) モルタルの調製

下記のモルタル配合で、20℃下でモルタルを調製した。モルタルは、JIS R 5201に規定されるモルタルミキサーを使用して、約半量の細骨材、セメント、残部の細骨材の順にモルタルミキサーに投入した後、空練り(60rpm、10秒)を行い、そこに前もって調製した混和剤組成物と上水道水の均一な混合物を添加し、混練(60rpm、120秒)して調製した。試験材料はすべて20℃下に於いて保管したものをを用いた。

[0079] <モルタル配合>

- ・セメント：400g(太平洋セメント株式会社製普通ポルトランドセメントと住友大阪セメント株式会社製普通ポルトランドセメントの1：1混合物、比重3.16)
- ・細骨材：700g(砂、京都府城陽産、表面乾燥状態、表乾比重2.50)
- ・混和剤組成物：表5記載の割合で、実施例1等に記載の方法で調製したもの(用いた成分は実施例1等と同じである)

・上水道水：160g（上記混和剤組成物との合計質量）

[0080] （２）モルタルの流動性の評価

（１）で調製した混練直後のモルタルを、JIS R 5201に記載のフローコーン（上径70mm×下径100mm×高さ60mm）に充填し、モルタルフローを測定してモルタル流動性の指標とした。結果を表5に示した。

[0081] （３）モルタルの空気量の測定

（１）で調製した混練直後のモルタルの空気量の指標として、容量400mLの鋼製容器を使用して、モルタルの空気量試験をJIS A 1171：2000（ポリマーセメントモルタルの試験方法）を参考に行った。結果を表5に示した。この空気量は、消泡性の指標であり、数値が小さいほど消泡性に優れることを意味する。

[0082] なお、混和剤組成物の保存安定性を実施例1等と同様に評価した。結果を表5に示した。

[0083]

[表5]

	混和剤組成物										モルタル フロー (mm)	モルタル 空気量 (%)	保存安定性
	含有量(質量%)												
	(A)		(B)		(B')		(C)	(D)		添加量 (質量部 ^{*1})			
	共重合体1	共重合体3	N,N-ジメチル デシルアミン	N,N-ジメチル ドデシルアミン	N,N-ジメチル オクタデシル アミン	p-トルエン スルホン酸ナトリウム	d-1	d-2					
実施例	5-1	25	—	0.225	0.525	—	0.23	—	—	0.61	207	1.7	6か月以上
	5-2	25	—	0.225	0.525	—	0.23	0.100	—		203	1.7	6か月以上
	5-3	25	—	0.225	0.525	—	0.23	0.150	—		209	1.8	6か月以上
	5-4	25	—	0.125	—	—	0.23	—	—		201	3.3	6か月以上
	5-5	25	—	0.200	—	—	0.23	—	—	0.95	207	2.5	6か月以上
	5-6	25	—	0.250	—	—	0.23	—	—		231	2.1	6か月以上
	5-7	25	—	0.500	—	—	0.23	—	—		184	2.5	6か月以上
	5-8	—	25	0.050	—	—	0.16	—	—	0.61	162	3.1	6か月以上
	5-9	—	25	0.100	—	—	0.16	—	—		164	1.5	6か月以上
比較例	5-1	25	—	—	—	—	0.23	—	—	0.61	195	6.6	6か月以上
	5-2	25	—	—	—	—	0.23	—	0.700		205	2.9	3か月 (相分離)
	5-3	25	—	—	—	0.250	0.23	—	—	0.95	202	6.5	6か月以上
	5-4	25	—	—	—	—	0.16	—	0.300		156	2.0	3か月 (相分離)

[0084] * 1 添加量：セメント100質量部に対する添加量（以下同様）

[0085] 表5に示すように、本発明の混和剤組成物は、保存安定性に優れ、且つモ

ルタル空気量が小さい、すなわち消泡性に優れることがわかる。一方、（B）成分を含まず、エーテル系消泡剤に該当する（D）成分を含有する比較例 5-2、5-4 では、保存安定性に劣ることがわかる。

[0086] ＜実施例 6 及び比較例 6＞

（1）コンクリートの調製

下記のコンクリート配合で、20℃下でコンクリートを調製した。強制2軸型ミキサー（KYC社製）に、粗骨材、約半量の細骨材、セメント、炭酸カルシウム微粉末、残部の細骨材の順に投入し、空練りを10秒間行った。次いで、そこに前もって調製した混和剤組成物と上水道水と必要により配合した空気連行剤の均一な混合物を添加し、120秒間練り混ぜてコンクリートを得た。試験材料はすべて20℃下に於いて保管したものを用いた。

[0087] ＜コンクリート配合（30L／bat）＞

- ・セメント：12.7kg（太平洋セメント株式会社製普通ポルトランドセメントと住友大阪セメント株式会社製普通ポルトランドセメントの1：1混合物、比重3.16）
- ・炭酸カルシウム微粉末：5.4kg（清水工業株式会社製、比重2.71）
- ・細骨材：20.0kg（砂、京都府城陽産、表面乾燥状態、表乾比重2.50）
- ・粗骨材：25.7kg（砂利、兵庫県西島産、表面乾燥状態、表乾比重2.63）
- ・混和剤組成物：表6記載の割合で、実施例1等に記載の方法で調製したもの（用いた成分は実施例1等と同じである）
- ・空気連行剤：花王株式会社製、マイテイAE-03（表6記載の添加量（対セメント100質量部）を上水道水に添加して用いた）
- ・上水道水：5.0kg（上記混和剤組成物、空気連行剤との合計質量）

[0088] （2）コンクリートの流動性の評価

（1）で調製した混練直後のコンクリートについて、JIS A 110

1、J I S A 1150に基づいてコンクリートスランプフローを測定、評価した。結果を表6に示した。

[0089] (3) コンクリートの空気量の測定

(1) で調製した混練直後のコンクリートの空気量を、測定直前にスコップによる練り返しを行った上で、J I S A 1128に基づいて測定した。結果を表6に示した。この空気量は、消泡性の指標であり、数値が小さいほど消泡性に優れることを意味する。

[0090] なお、混和剤組成物の保存安定性を実施例1等と同様に評価した。結果を表6に示した。

[0091]

[表6]

	混和剤組成物							空気連行剤 添加量 (質量部)	コンクリート スランプ フロー (mm)	コンクリート 空気量 (%)	保存安定性
	含有量(質量%)						添加量 (質量部)				
	(A)	(B)		(C)	(D)						
		N,N-ジメチル デシルアミン	N,N-ジメチル トデシルアミン		p-トルエン スルホン酸ナトリウム	d-1					
実施例	共重合体1										
	6-1	25	0.300	0.700	0.23	0.200	—	0.900	655	0.8	6か月以上
	6-2	25	0.150	—	0.23	—	—	0.900	615	1.1	6か月以上
	6-3	25	0.150	—	0.23	—	—	0.900	600	5.3	6か月以上
比較例	6-4	25	0.150	—	0.23	—	—	0.900	605	3.5	6か月以上
	6-1	25	—	—	0.23	—	0.700	0.900	635	1.0	3か月 (相分離)
	6-2	25	—	—	0.23	—	0.700	0.900	600	4.3	3か月 (相分離)

[0092] 実施例6-2～6-4から、空気連行剤の添加量を調整することにより、

空気量を調節できることがわかる。そのため、実施例 6-2 は、空気量を確保したい場合の設計変更が容易である。

一方、(B) 成分を含まず、エーテル系消泡剤に該当する (D) 成分を含有する比較例 6-1、6-2 では、保存安定性に劣ることがわかる。

[0093] <実施例 7 及び比較例 7>

(1) コンクリートの調製

下記のコンクリート配合で、20℃下でコンクリートを調製した。強制2軸型ミキサー(KYC社製)に、粗骨材、約半量の細骨材、セメント、残部の細骨材の順に投入し、空練りを10秒間行った。次いで、そこに前もって調製した混和剤組成物と上水道水と必要により配合した空気連行剤の均一な混合物を添加し、90秒間練り混ぜてコンクリートを得た。試験材料はすべて20℃下に於いて保管したものを用いた。

[0094] <コンクリート配合(30L/bat)>

- ・セメント：10.2kg(太平洋セメント株式会社製普通ポルトランドセメントと住友大阪セメント株式会社製普通ポルトランドセメントの1:1混合物、比重3.16)
- ・細骨材：24.9kg(砂、京都府城陽産、表面乾燥状態、表乾比重2.50)
- ・粗骨材：27.8kg(砂利、表面乾燥状態、表乾比重2.63)
- ・混和剤組成物：表7記載の割合で、実施例1等に記載の方法で調製したものの(用いた成分は実施例1等と同じである)
- ・空気連行剤：花王株式会社製、マイテイAE-03(表7記載の添加量(対セメント100質量部)を上水道水に添加して用いた)
- ・上水道水：5.1kg(上記混和剤組成物、空気連行剤との合計質量)

[0095] (2) コンクリートの流動性、流動保持性の評価

(1)で調製した混練直後のコンクリートについて、JIS A 1101、JIS A 1150に基づいてコンクリートスランプを測定した。また、評価後のコンクリートに乾燥を防ぐためにビニールシートをかぶせ、暗

所、20℃で、混練から20分、40分、60分静置し、各時点で、直前にスコップによる練り返しを行い、上記と同様の方法でコンクリートスランブを測定、評価した。結果を表7に示した。

[0096] (3) コンクリートの空気量評価

(1) で調製したコンクリートの、混練直後、及び暗所、20℃で静置して混練から20分経過時点、40分経過時点、60分経過時点の空気量を、測定直前にスコップによる練り返しを行った上で、JIS A 1128に基づいて測定した。結果を表7に示した。この空気量は、消泡性の指標であり、数値が小さいほど消泡性に優れることを意味する。

[0097] なお、混和剤組成物の保存安定性を実施例1等と同様に評価した。結果を表7に示した。

[0098]

[表7]

	混和剤組成物							空気連行剤 添加量 (質量部)	コンクリートスランプ [*] (mm)				コンクリート空気量(%)				保存安定性
	含有量(質量%)				添加量 (質量部)	混練 直後	20分後		40分後	60分後	混練 直後	20分後	40分後	60分後			
	(A)	(B)	(C)	(D)													
	共重合体3	N,N-ジメチル デシルアミン	p-トルエン スルホン酸ナトリウム	d-1													
実施例	7-1	25	0.085	0.16	—	0.650	—	—	21.5	22.0	21.5	22.0	5.0	4.8	4.8	5.2	6か月以上
	7-2	25	0.085	0.16	—	0.650	0.002	0.002	21.0	21.0	21.0	21.0	6.5	6.0	6.0	5.9	6か月以上
比較例	7-1	25	—	0.16	0.030	0.650	0.005	0.005	21.5	21.5	21.5	21.0	6.5	5.5	5.5	5.8	3か月 (相分離)

[0099] 表7に示すように、本発明の混和剤組成物は、コンクリート混練直後の消

泡性もさることながら、一定時間経過時点の消泡性、つまり抑泡性にも優れることが確認することができる。一方、（B）成分を含まず、エーテル系消泡剤に該当する（D）成分を含有する比較例 7－1 では、保存安定性に劣ることがわかる。