(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4377403号
(P4377403)

(45)発行日　平成21年12月2日(2009.12.2)　(24)登録日　平成21年9月18日(2009.9.18)

(51)Int.Cl.		F I	
C23F 11/00	(2006.01)	C23F 11/00	H
C04B 24/12	(2006.01)	C04B 24/12	Z
E04G 23/02	(2006.01)	C23F 11/00	E
C04B 103/61	(2006.01)	E04G 23/02	A
C04B 111/26	(2006.01)	C04B 103:61	

請求項の数 21　(全 23 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2006-500125 (P2006-500125)
(86)(22)出願日	平成16年5月4日(2004.5.4)
(65)公表番号	特表2006-524749 (P2006-524749A)
(43)公表日	平成18年11月2日(2006.11.2)
(86)国際出願番号	PCT/EP2004/050699
(87)国際公開番号	WO2004/099098
(87)国際公開日	平成16年11月18日(2004.11.18)
審査請求日	平成17年10月28日(2005.10.28)
(31)優先権主張番号	03010130.7
(32)優先日	平成15年5月5日(2003.5.5)
(33)優先権主張国	欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　504274505
シーカ・テクノロジー・アーゲー
スイス・ＣＨ－６３４０・バール・ツーゲルシュトラッセ・５０
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉
(72)発明者　フランツ・ヴォムバッヒャー
スイス・ＣＨ－８９１７・オベールンクホーフェン・レベルグシュトラーセ・４
最終頁に続く

(54)【発明の名称】強化コンクリートのための腐食防止剤としての、アルコキシ基含有リン－酸素酸エステル類の使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記一般式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表される、リン－酸素酸類のアルコキシ基含有エステル類又はエステル塩類を含むことを特徴とする水硬性組成物。

【化１】

$$R^3\text{-}NR^4_k\text{-}[(CH_2)_n\text{-}PO(OR^1)(OR^2)]_m \quad (I)$$

$$[(R^1O)(R^2O)OP\text{-}(CH_2)_n\text{-}]_m\text{-}NR^4_k\text{-}R^5\text{-}NR^4_k\text{-}[\text{-}(CH_2)_n\text{-}PO(OR^1)(OR^2)]_m \quad (II)$$

$$R^3\text{-}NR^4_k\text{-}[(CH_2)_n\text{-}PO(OR^1)(OM)]_m \quad (III)$$

$$[(MO)(R^1O)OP\text{-}(CH_2)_n\text{-}]_m\text{-}NR^4_k\text{-}R^5\text{-}NR^4_k\text{-}[\text{-}(CH_2)_n\text{-}PO(OR^1)(OM)]_m \quad (IV)$$

（上記式中、

・ｎは０～１０の整数であり、

・ｍ＋ｋは２であり、ｍは１又は２であり、ｋは０又は１であり、

・R^1、R^2基のうち少なくとも１つ、及び場合によりR^3が、一般式$-[CH_2-CHR^6-O]_lR^7$（式中、ｌは２～３０、R^6及びR^7はそれぞれＨ又はCH_3である）のアルコキシ基であり、

且つ、R^1及びR^2基は、それらがアルコキシ基でない場合は、直鎖又は分岐した、場合により置換されたC_1～C_6アルキル基であり、
且つ、R^3は、それがアルコキシ基でない場合は、直鎖又は分岐した、場合により置換されたC_1～C_{20}アルキル基又はアリール基であり、
・R^4は、H、又は直鎖若しくは分岐した、場合により置換されたC_1～C_6アルキル基であり、
・R^5は二価の架橋基であり、
・Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアンモニウムイオン類からなる群から選択された少なくとも１のカチオンである。）

【請求項２】
ｎが０又は１であることを特徴とする、請求項１記載の水硬性組成物。

【請求項３】
ｋが１であり且つｍが１であることを特徴とする、請求項１又は２に記載の水硬性組成物。

【請求項４】
ｌが３～２０の値を有することを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載の水硬性組成物。

【請求項５】
R^6がHであることを特徴とする、請求項１～４のいずれか一項に記載の水硬性組成物。

【請求項６】
R^7がHであることを特徴とする、請求項１～５のいずれか一項に記載の水硬性組成物。

【請求項７】
モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ－エチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、及びそれらと有機酸との塩からなる群から選択される少なくとも１種のさらなる腐食防止剤を追加して含むことを特徴とする、請求項１～６のいずれか一項に記載の水硬性組成物。

【請求項８】
構造用スチールのための表面改質剤であって、下記一般式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表される、リン－酸素酸類のアルコキシ基含有エステル類もしくはエステル塩類を含むか又はこれらからなることを特徴とする表面改質剤。

【化２】

$$R^3\text{-}NR^4_k\text{-}[(CH_2)_n\text{-}PO(OR^1)(OR^2)]_m \quad (I)$$

$$[(R^1O)(R^2O)OP\text{-}(CH_2)_n\text{-}]_m\text{-}NR^4_k\text{-}R^5\text{-}NR^4_k\text{-}[\text{-}(CH_2)_n\text{-}PO(OR^1)(OR^2)]_m \quad (II)$$

$$R^3\text{-}NR^4_k\text{-}[(CH_2)_n\text{-}PO(OR^1)(OM)]_m \quad (III)$$

$$[(MO)(R^1O)OP\text{-}(CH_2)_n\text{-}]_m\text{-}NR^4_k\text{-}R^5\text{-}NR^4_k\text{-}[\text{-}(CH_2)_n\text{-}PO(OR^1)(OM)]_m \quad (IV)$$

（上記式中、
・ｎは０～１０の整数であり、
・ｍ＋ｋは２であり、ｍは１又は２であり、ｋは０又は１であり、
・R^1、R^2基のうち少なくとも１つ、及び場合によりR^3が、一般式$-[CH_2\text{-}CHR^6\text{-}O]_lR^7$（式中、ｌは２～３０、$R^6$及び$R^7$はそれぞれH又は$CH_3$である）のアルコキシ基であり、

且つ、R^1及びR^2基は、それらがアルコキシ基でない場合は、直鎖又は分岐した、場合により置換されたC_1～C_6アルキル基であり、
且つ、R^3は、それがアルコキシ基でない場合は、直鎖又は分岐した、場合により置換されたC_1～C_{20}アルキル基又はアリール基であり、
・R^4は、H、又は直鎖若しくは分岐した、場合により置換されたC_1～C_6アルキル基であり、
・R^5は二価の架橋基であり、
・Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアンモニウムイオン類からなる群から選択された少なくとも１のカチオンである。）

【請求項９】
ｎが０又は１であることを特徴とする、請求項８に記載の構造用スチールのための表面改質剤。

【請求項１０】
ｋが１であり且つｍが１であることを特徴とする、請求項８又は９に記載の構造用スチールのための表面改質剤。

【請求項１１】
ｌが３～２０の値を有することを特徴とする、請求項８～１０のいずれか一項に記載の構造用スチールのための表面改質剤。

【請求項１２】
R^6がHであることを特徴とする、請求項８～１１のいずれか一項に記載の構造用スチールのための表面改質剤。

【請求項１３】
R^7がHであることを特徴とする、請求項８～１２のいずれか一項に記載の構造用スチールのための表面改質剤。

【請求項１４】
モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ－エチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、及びそれらと有機酸との塩からなる群から選択される少なくとも１つのさらなる腐食防止剤を追加して含むことを特徴とする、請求項８～１３のいずれか一項に記載の構造用スチールのための表面改質剤。

【請求項１５】
請求項１～７のいずれか一項に記載の水硬性組成物を水と混合し、それによってスチールを被覆又は包み、且つ硬化させることを特徴とするスチール含有構造物の製造方法。

【請求項１６】
請求項８～１４のいずれか一項に記載の表面改質剤をスチール表面に適用し、次に、水と混合した後の水硬性組成物でその表面処理したスチールを被覆又は包むことを特徴とする、スチール含有構造物の製造方法。

【請求項１７】
請求項８～１４のいずれか一項に記載の表面改質剤をコンクリート表面に適用することを特徴とする、強化コンクリートの補修方法。

【請求項１８】
請求項８～１４のいずれか一項に記載の表面改質剤を露出された強化用スチールに適用し、次に補修用モルタル又はコンクリートで再び覆うことを特徴とする、強化コンクリートの補修方法。

【請求項１９】
請求項１～７のいずれか一項に記載の水硬性組成物を露出された強化用スチールに適用することを特徴とする、強化コンクリートの補修方法。

【請求項２０】
強化コンクリートを保護するための、請求項１～７のいずれか一項に記載の水硬性組成

物の使用。
【請求項２１】
強化コンクリートを保護するための、請求項８～１４のいずれか一項に記載の表面改質剤の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は強化コンクリートの腐食防止に関する。特に、本発明は、水硬性組成物及び構造用スチールのための腐食防止剤に関する。
【背景技術】
【０００２】
構造物中の強化材料としてスチールが広く用いられている。特に重要なものは強化用スチールである。このスチールは水硬性材料中に配置され、水硬性材料を強化する。強化コンクリートが特に重要である。水硬性材料中に存在するスチールの腐食には、非常に大きな経済的関心がある。スチール強化材の腐食の結果として、その強度及びそれゆえコンクリートの強度は低下する。加えて、腐食生成物、例えば、酸化鉄又は酸化鉄水和物は、腐食していないスチール自体よりも大きな体積を有する。このことはコンクリート中に応力を生じさせ、応力は全体のクラック又は欠落をもたらす。
【０００３】
コンクリート中に存在するスチールの腐食は、実質的に拡散律速過程である。水及び酸素はコンクリートの細孔（間隙）中に拡散することができる。間隙水は、とりわけ溶解したＣａ（ＯＨ）$_2$を含み、無傷のコンクリート中で、約１３のｐＨを有する。このｐＨにおいては、コンクリート中に埋設されたスチール強化材は保護層によって腐食から守られている。細孔中への大気CO_2の拡散は、とりわけ不溶性$CaCO_3$の形成をもたらし、且つ間隙水のｐＨは９未満の値まで低下する。しかし、これらのｐＨ値においては、スチール上の保護層はその効果を失う。保護層の効果はまた、塩素イオンによって低減又は除去されうる。例えば海水又は除氷剤とコンクリートの接触によって、塩素イオンはコンクリート中に浸透しうる。CO_2量又は塩素イオン浸透量は、特に高密度、低気孔コンクリートではより少ない。しかし、浸透はまた、このように、完全に除去されることはできない。さらに、コンクリートの構造変化によってその性質もまた変化し、このことは目的とする使用によっては、しばしば望ましくない。低気孔コンクリートを使用する可能性は、したがって、多くの場合には実行可能ではない。
【０００４】
例えば、ニトリル類、アミン類、アルカノールアミン類、それらと無機若しくは有機酸又はリン酸エステル類との混合物などの腐食防止剤を未硬化コンクリートに添加しうることが公知である。リン酸又はリン酸誘導体がコンクリートの腐食防止剤として使用できることも公知である。ドイツ国特許公開第３６２９２３４号は、コンクリートミックス及びモルタルミックスへの添加剤として、塩類、特に様々なアルキルホスホン酸類のＮａ塩を添加することを開示している。英国特許公開第２２４８６１２号及び特開平３－１５９９４５号は、コンクリートへの添加剤として、アミノ基又はヒドロキシル基を含むホスホン酸類を開示している。
【０００５】
ホスホン酸、例えば、アミノトリスメチレンホスホン酸又は２－ホスホノブタン－１，２，４－トリカルボン酸は、スチールの腐食防止剤として公知である。しかし、これらの化合物は水硬性バインダーの硬化を遅延させる。強化コンクリートの腐食防止剤としては、（セメント重量を基にして）約０．２～１．５重量％の範囲の添加量が、上記ホスホン酸化合物の場合には必要とされる。しかし、そのような高い添加量は、製造されるセメント系製品の初期強度値のかなりの低下をもたらし、したがってしばしば望ましくない。
【０００６】
未硬化コンクリートの腐食防止処置に加えて、特に修理の場合に古いコンクリート中の

保護スチール強化材の問題が実際には生じる。この目的のために、コンクリートを表面除去し又はブラスト処理し、スチール強化剤を露出させることができる。例えば、サンドブラストによって腐食物を除去した後、スチール強化材を腐食防止又は腐食防止剤を含む製品で処置し、最後にコンクリート又は補修用モルタルで再び被覆するか又は仕上げしなおすことができる。この方法は、特に強化用スチールの腐食が進んだ場合（断面でみたロスが大きすぎ、新しい強化用スチールと交換すべき場合）及びコンクリートのチッピングのある場合、並びにスチール強化材を被覆するコンクリート層中にかなり高い塩素濃度がある場合に用いられる。

【０００７】

さらに、硬化した強化コンクリートの表面を、浸透性腐食防止剤で処理しうることが公知である。この手法は、例えば、”M. Haynes, B. Malric, Construction Repair, July/August 1997”又は米国特許第５０７１５７９号に開示されている。この目的のためには、腐食防止剤の溶液がコンクリート上に連続して何回も塗布又はスプレーされ、腐食防止剤が表面に浸透する。スチール強化材に至るまで内部へのさらなる浸透は、通常、表面への水の繰り返し適用によって促進される。Na_2PO_3Fを、浸透性腐食防止剤として用いることができることが公知である。米国特許第５０７１５７９号はまた、式$R_nR_1N(CH_2PO_3H_2)_{2-n}$（ｎ＝０又は１）のホスホン酸とともに$Na_2PO_3F$を併用することを開示している。

【０００８】

この手法は多くの利点をもっているが、これらの効果を示すことができるためには、腐食防止剤がコンクリートを通ってスチール強化材まで浸透しなければならない。覆っているコンクリートの厚さに応じて、何センチメートルもの隔たりがあることがあり、浸透には相応の長い時間を要する。しかもフルオロリン酸ナトリウムは強アルカリ媒質中で加水分解され、間隙水中に溶解した$Ca(OH)_2$と難溶性（加水分解されていない状態で、若干可溶性）のカルシウム塩を形成し、この塩はコンクリート中に容易に浸透することはできない。ホスホン酸もまた、難溶性のカルシウム塩を形成しうる。したがって、これらの腐食防止剤の適用量のかなりの部分はスチール強化材に全く到達せず、したがって、腐食防止効果を示すこともできない。この腐食防止剤はしたがって、大量に用いなければならない。このことは非経済的であり、しかもそれによって望ましくない成分がコンクリートに取り込まれる。

【特許文献１】ドイツ国特許公開第３６２９２３４号公報
【特許文献２】英国特許公開第２２４８６１２号公報
【特許文献３】特開平３－１５９９４５号
【特許文献４】米国特許第５０７１５７９号
【非特許文献１】M. Haynes, B. Malric, Construction Repair, July/August 1997

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

〔本発明のまとめ〕

したがって、不溶性又は難溶性のカルシウム塩類を形成せずに容易に浸透して非常に有効なスチールのための腐食防止剤を含むか又はそれからなる、水硬性組成物並びに構造用スチールのための表面改質剤を提供することが本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

意外にも、請求項１に記載した水硬性組成物及び請求項８に記載した構造用スチールのための表面改質剤がこの目的を達成することを発見した。

【００１１】

驚くべきことに、「アルコキシ腐食防止剤」が強化スチール又は構造用スチールに関して、優れた腐食防止効果を有し、しかもセメント系モルタル及びコンクリートの硬化特性及び作業特性に実質的な影響をもたらさないことを発見した。

【００１２】
〔好ましい態様の説明〕
本発明は第一に、一般式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表される、リン－酸素酸類のアルコキシ基含有エステル類又はエステル塩類を含む水硬性組成物に関する。
【００１３】
【化１】

$$R^3\text{-}NR^4_k\text{-}[(CH_2)_n\text{-}PO(OR^1)(OR^2)]_m \quad (I)$$

$$[(R^1O)(R^2O)OP\text{-}(CH_2)_n\text{-}]_m\text{-}NR^4_k\text{-}R^5\text{-}NR^4_k\text{-}[\text{-}(CH_2)_n\text{-}PO(OR^1)(OR^2)]_m \quad (II)$$

$$R^3\text{-}NR^4_k\text{-}[(CH_2)_n\text{-}PO(OR^1)(OM)]_m \quad (III)$$

$$[(MO)(R^1O)OP\text{-}(CH_2)_n\text{-}]_m\text{-}NR^4_k\text{-}R^5\text{-}NR^4_k\text{-}[\text{-}(CH_2)_n\text{-}PO(OR^1)(OM)]_m \quad (IV)$$

【００１４】
上記式中、
・ｎは０～１０の整数であり、
・ｍ＋ｋは２であり、ｍは１又は２であり、ｋは０又は１であり、
・Ｒ^1、Ｒ^{2}基のうち少なくとも１つ、及び場合によりＲ^{3}が、一般式-[CH_2-CHR^6-O]$_l$R^7（式中、ｌは２～３０、Ｒ^{6}及びＲ^{7}はそれぞれＨ又はＣＨ$_3$である）のアルコキシ基であり、
且つ、Ｒ^{1}及びＲ^{2}基は、それらがアルコキシ基でない場合は、直鎖又は分岐した、場合により置換されたＣ$_1$～Ｃ$_6$アルキル基であり、
且つ、Ｒ^{3}は、それがアルコキシ基でない場合は、直鎖又は分岐した、場合により置換されたＣ$_1$～Ｃ$_{20}$アルキル基又はアリール基であり、
・Ｒ^{4}は、Ｈ、又は直鎖若しくは分岐した、場合により置換されたＣ$_1$～Ｃ$_6$アルキル基であり、
・Ｒ^{5}は二価の架橋基であり、
・Ｍは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアンモニウムイオン類からなる群から選択された少なくとも１のカチオンである。
【００１５】
以下、「アルコキシ腐食防止剤」の表現は、上述した、一般式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表される、リン－酸素酸類のアルコキシ基含有エステル類又はエステル塩類をいう。
【００１６】
「アルコキシ腐食防止剤」(I)～(IV)の式は、リンが窒素原子上に直接存在するか（ｎ＝０）又はアルキレン基（ｎ＞０）によって窒素原子から分離されていることを示している。アルキレン基は指数ｎによって表され、ｎは１～１０、特に１～３の整数である。ｎは１又は０であることが好ましく、ｎが１であることが特に好ましい。
指数ｍは１又は２であり、指数ｋは０又は１であり、ｍ＋ｋの合計は２である。ｍ及びｋはそれぞれ１、すなわち、各場合において唯１つの-(CH_2)$_n$-PO(OR^1)(OR^2)基又は-(CH_2)$_n$-PO(OR^1)(OM)基が窒素原子に直接結合されている。
【００１７】
Ｒ^1、Ｒ^{2}基のうち少なくとも１つ、及び場合により（すなわち、式(I)又は(III)の化合物が存在する場合）Ｒ^{3}がアルコキシ基である。適したアルコキシ基は、特に、一般式-[CH_2-CHR^6-O]$_l$R^7（式中、ｌは２～３０であり、Ｒ^{6}はＨ及び／又はＣＨ$_3$である）のポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレン基である。Ｒ^{6}はＨ、すなわち、本アルコキシ基はポリオキシエチレン基であることが好ましい。ｌは３～２０であることが好ましく

、特に５～１５であることが好ましい。R^7はCH$_3$基又はHである。

【００１８】

上記アルコキシ基が、たとえば、オキシアルキル化又は工業用ポリグリコール類から出発することで入手可能であることは、当業者には公知である。したがって、lについての上記値は平均鎖長であり、この平均値はもちろん自然数である必要はなく、任意の所望の有理数であることができる。

【００１９】

R^1及びR^2基は、それらがアルコキシ基でない場合、直鎖又は分岐した、場合により置換されたC$_1$～C$_6$アルキル基である。例えば、それらはメチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチル、又はヘキシル基である。それらはメチル基又はエチル基であることが好ましく、特にエチル基であることが好ましい。置換されたアルキル基は、特に２－メトキシエチル基であることができる。

【００２０】

R^3基は、それがアルコキシ基でない場合、直鎖又は分岐した、場合により置換されたC$_1$～C$_{20}$アルキル基又はアリール基である。C$_1$～C$_{20}$アルキル基が好ましい。適した基の例には、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、２－エチルヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、又はｎ－ドデシル基が含まれる。特に好ましい基は、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、ｎ－オクチル、２－エチルヘキシル基である。置換されたアルキル基は、特にω－メトキシアルキル基、例えば、メトキシエチル基、であることができる。アリール基は、純粋なアリール基や、例えば、$-CH_2C_6H_5$基などのアルキル置換アリール基であることができる。

【００２１】

R^4基は、それが存在する場合には、H、又は直鎖若しくは分岐した、場合により置換されたC$_1$～C$_6$アルキル基である。R^4はH又はメチルであることが特に好ましい。置換されたアルキル基は特に２－メトキシエチル基であることができる。

【００２２】

式(II)及び(IV)の架橋された化合物においては、R^3は存在しない代わりに二価の架橋基R^5が存在し、これは少なくとも２つの炭素原子を有することが好ましい。前記基は、特に、脂肪族、脂環族、又は芳香族炭化水素から誘導される基であることができる。その例には、１，４－キシリレン、１，４－シクロヘキシレン、又はエチリデン基を含み、これらの基は場合によりさらにヘテロ原子又は置換基を有することもできる。架橋基は、２～２０の炭素原子を有するアルキレン基であることが好ましく、この場合、隣り合わないCH$_2$基がさらにO又はN原子で置換されていることができる。具体例には、$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_6-$、$-(CH_2)_8-$、$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$、$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_3-O-(CH_2)_4-O-(CH_2)_3-$、$-(CH_2)_2-O-[(CH_2)_2-O]_j(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_2-HN-(CH_2)_2-$、又は$-(CH_2)_2-NR_6-(CH_2)_2-NR_6-(CH_2)_2-$基が含まれ、式中でｊは１～１０の数であり、$R_6$はアルキル、$-(CH_2)_n-PO(OR^1)(OR^2)$又は$-(CH_2)_nPO(OR^1)(OM)$に相当する。$R^5$は$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_6-$、$-(CH_2)_3-O-(CH_2)_4-O-(CH_2)_3-$、$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$、又は$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$基であることが好ましい。

【００２３】

式(I)及び(II)の化合物は、リン－酸素酸類のエステル類であり、一方式(III)及び(IV)の化合物は、リン－酸素酸類のエステル塩類である。これらのエステル塩類は、リン原子当たり１つのエステル基を有する。各基は上述のとおり選択される。式(IV)の場合には、R^1は全ての場合でアルコキシ基である。

【００２４】

上記エステル塩は、$-(CH_2)_n-PO(OR^1)(OM)$基を有する。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアンモニウムイオン類からなる群から選択される少なくとも１のカチオン

である。アンモニウムイオン類は、NH_4^+、$(HOCH_2CH_2)_3NH^+$、$(HOCH_2CH_2)_2NH_2^+$、$HOCH_2CH_2NH_3^+$、$HOCH_2CH_2N(CH_3)H_2^+$、$(HOCH_2CH_2)_2N(CH_3)N^+$、又は$HOCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+$であってよく、さらにテトラアルキルアンモニウムイオン類、例えば、テトラメチルアンモニウム又はテトラエチルアンモニウムなどであってもよい。Na^+、K^+、Mg^{++}、Ca^{++}、Ce^{+++}、Al^{+++}、Zn^{++}、又はNH_4^+が好ましい。簡単のために、上記式は一価カチオンの場合のみを示している。しかし、当業者は、それらから多価カチオンに対する正しい式を容易に導くことができる。

【００２５】

Ｒ^1～Ｒ^{7}基及びＭについての様々な可能な組み合わせの中から、当業者は所望する特性及び目的とする用途に応じて、適切な選択をすることができる。

【００２６】

「アルコキシ腐食防止剤」の調製は以下のように達成できる。

【００２７】

リン－酸素酸のジエステル類は、例えば、市販のホスホン酸エステル類、例えばジエチルホスホネートなどから出発して調製可能である。

【００２８】

「ジエステル類」の語は以下において、リン原子当たりのエステル基の数に関することを意図し、すなわち分枝中に存在する全てのＰ原子がそれぞれについて２つのエステル基を有する化合物を示すことを意図している。したがって、「モノエステル類」の語は以下において、各リン原子が１つのエステル基及び－ＯＨ又は－Ｏ$^-$基を有する化合物を示すことを意図している。

【００２９】

アルコキシル化ジエステルは、エステル交換反応により、ジエチルホスホネートをそれぞれ所望のポリエチレン又はポリプロピレングリコール又はそれぞれのモノエーテル類と反応させることによって、それらから得ることができる。エステル交換反応は、例えば、アルカリ金属類によって触媒することができ、遊離したエタノールを留去する。

【００３０】

ホスホン酸自体から出発し、当業者におおむね公知の方法によって、それをオキシアルキル化することももちろん可能である。この場合は、末端ＯＨ基を有するアルコキシ基が得られる。

【００３１】

ｎ＝０に対しては、得られるジアルコキシエステル類を所望するアミン、例えばエチルヘキシルアミンなどと反応させることができる。本反応はおおむね知られている方法で、ＣＣｌ$_4$及び触媒としての第三級アミン中で行うことができる。ジアミン類、例えばエチレンジアミンの使用は、式(II)の架橋ジエステル類の形成をもたらす。アミノポリエチレン又はポリプロピレングリコールの使用は、Ｒ^{3}としてアルコキシ基を有するジエステル類の形成をもたらす。

【００３２】

ｎ＝１を有するジエステル類は、ジエチルホスホネート又は対応するアルコキシル化ジエステルから、アミノメチル化によって得ることができる。この場合、ホスホン酸ジエステルをホルムアルデヒド、所望するアミン、及び適切なブレンステッド酸と反応させる。

【００３３】

ｎ＝２を有するジエステル類は、ビニルホスホン酸エステル類とアミン類との付加反応により、そしてｎ＞２の場合は二重結合でのホスホン酸ジエステル類の（例えば、ｍ＝３の場合はアリルアミン類との）フリーラジカル付加反応又はアミノアルキルブロマイド類とのアルブゾフ反応によって作ることができる。

【００３４】

上記エステル塩類は、上記ジエステル類のアルカリ加水分解によって、例えば、６０～１００℃の温度に２～１２時間のあいだ、ＮａＯＨ水溶液中でジエステル類を加熱し、実質的にリン原子当たり唯１つのエステル基を加水分解することによって調製することが好

ましい。それぞれの所望する化合物に対しての最適条件は、必要な場合は、当業者によって２、３の実験だけで決定することができる。エステル塩類はまた、コンクリート中のジエステル類の加水分解で形成し、コンクリートの種類に応じて、対イオンとして他のカチオン類が生じることもありうる。

【００３５】

本水硬性組成物の水硬性成分は、水の影響下で硬化する無機物質（無機材料）である。そのような水硬性無機材料の例は、例えば、セメント類、特に欧州規格ＥＮ１９７に準拠したセメントであり、セメントのままの形態、又はフライアッシュ、高炉スラグ、オイルシェルスラグ、天然ポゾラン、若しくはフュームド・シリカなどの潜在的水硬性バインダー類との混合物としてのセメントである。

【００３６】

本発明による水硬性組成物は、さらなる成分、例えば添加剤及び助剤を用途に応じて含むことができる。

【００３７】

適した添加剤は、特に不活性充填剤（フィラー）類、特に砂、砂利、石、及び石粉である。

【００３８】

使用しうる助剤は、特に、硬度上昇及び／又は硬化促進剤、硬度上昇及び／又は硬化遅延剤、コンクリート可塑剤、腐食防止剤、撥水剤、又はコンクリート防水剤、空気連行剤、チキソ性付与剤、消泡剤、染料、界面活性剤、着香剤、又は殺生物剤である。

【００３９】

ある態様においては、本水硬性組成物は、少なくとも１の「アルコキシ腐食防止剤」に加えて、少なくとも１の腐食防止剤を含有する。好ましい腐食防止剤は、アミノアルコール類である。これらのアミノアルコール類はまた、アミノアルコール塩類として、場合によりアミノアルコール類との混合物として、用いることができる。そのようなアミノアルコール塩類は、容易に水に溶解しうることが好ましい。適したアミノアルコール塩類は、特に、アミノアルコール類と有機酸類との塩類、特にC_1～C_4カルボン酸類、C_1～C_4ヒドロキシカルボン酸類、又はC_2～C_4ジカルボン酸類との塩類である。モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ－エチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、及び２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、及びそれらと有機酸類との塩が特に適している。

【００４０】

水硬性組成物の特別な場合は、それらを水と混合した後、いわゆるセメントスラリーを形成する。これらのスラリーは、実質的に、セメント－水混合物、及び少なくとも１種の「アルコキシ腐食防止剤」を含む。本発明の表面改質剤同様、それらは強化用スチールのための処理剤として適しており、特に強化コンクリート構造物の建設における強化用スチールの使用に対して適しており、さらに露出した強化用スチール、特に古いコンクリート中のものに対する処理剤として適している。

【００４１】

本水硬性組成物は、各成分を混合することによって調製される。特に、「アルコキシ腐食防止剤」は、乾燥バインダー、モルタル、若しくはコンクリートに、又はバインダー、モルタル、若しくは水と混合されたコンクリートに、工場で、建設現場で、ミキサー中で、分配ポンプ（デリバリーポンプ）中で添加され、あるいは粉末計量器もしくは液体計量器を備えたスタティックミキサーを介して混合物中に直接加えられる。

【００４２】

第二に、本発明は、構造用スチールのための表面改質剤に関連し、本改質剤は既に定義した「アルコキシ腐食防止剤」からなるか又はこれを含む。

【００４３】

「アルコキシ腐食防止剤」は構造用スチールのための表面改質剤として直接用いること

ができる。

【００４４】

構造用スチールのための本発明の表面改質剤は、さらなる成分、例えば、水、有機溶媒、消泡剤、染料、界面活性剤、乳化剤、腐食防止剤、安定剤、増粘剤、着香剤、又は殺生物剤などの添加剤、を用途に応じて含有することができる。これは、液状で存在することができ、又は適切な助剤を添加した場合はペースト若しくはクリーム状のコンシステンシーをもつことができ、適用ステップ当たりで多量の適用を可能にする。

【００４５】

ある態様においては、表面改質剤は、少なくとも１種の「アルコキシ腐食防止剤」に加えて、少なくとも１種の腐食防止剤を含む。好ましい腐食防止剤はアミノアルコール類である。これらのアミノアルコール類はアミノアルコール塩類として、場合によりアミノアルコール類との混合物として用いることができる。そのようなアミノアルコール塩類は、容易に水に溶解可能であることが好ましい。適したアミノアルコール塩類は、特にアミノアルコール類と有機酸類、特にC_1～C_4カルボン酸類、C_1～C_4ヒドロキシカルボン酸類、又はC_2～C_4ジカルボン酸類との塩類である。モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ－エチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、及び２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、及びそれらと有機酸との塩類からなる群から選択される腐食防止剤が特に好ましい。

【００４６】

適した増粘剤は特に有機材料系のチキソ性付与剤であり、例えば、ひまし油誘導体、特別なポリアミド類、ポリウレア類及びポリウレタン類、又は無機材料系のもの、例えば、石灰粉末、珪藻土、火成性シリカ、及びベントナイト、並びに有機担体材料、例えばシリカ系のものである。

【００４７】

さらに、その他の表面改質剤、例えば、液状又はペースト状コンシステンシーの撥水剤との組み合わせも可能である。

【００４８】

水及び有機溶媒は、用いる溶媒として適している。選択は技術的観点からなされるが、環境的視点、例えば、人体への毒性、水質汚染分類、又は生分解性、からもなされることが好ましい。

【００４９】

特に適した有機溶媒はアルコール類であり、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、高級アルコール類、例えば、エチレングリコール、グリセロール、ポリエーテルポリオール類（例えば、ポリエチレングリコール類）及びエーテルアルコール類（例えば、ブチルグリコール、メトキシプロパノール、及びアルキルポリエチレングリコール類）である。

【００５０】

水が溶媒として特に好ましい。さらに、５０重量％超、好ましくは６５％超、特に８０％超の水含有量を有する、アルコール類と水の混合物が特に好ましい。

【００５１】

配合及び表面改質剤の目的とする用途に応じて、用いられる「アルコキシ腐食防止剤」（１種又は２種以上）が溶媒又は溶媒混合物中に部分的に可溶か又は不溶となるように溶媒を選択するべきである。表面改質剤がエマルション又はミクロエマルションの形態で使用される場合、又は浸透性の増加がそれによって達成されうる場合に、「アルコキシ腐食防止剤」に対して部分的に可溶か又は特に不溶な溶媒を用いることが好ましい。

【００５２】

構造用スチール用の表面改質剤は、少なくとも１種の「アルコキシ腐食防止剤」の水溶液又は実質的な水性溶液であって特に好ましくは７～１３のｐＨを有するものであることが好ましい。

【００５３】
表面改質剤に用いられる全ての「アルコキシ腐食防止剤」の合計の濃度は、用途及び必要に応じて当業者によって選択される。典型的には、表面改質剤中の全ての「アルコキシ腐食防止剤」の合計の割合は、１００～５重量％、特に１００～１０重量％である。表面改質剤中の全ての「アルコキシ腐食防止剤」の合計について、通常の用途に対する非常に適した濃度範囲は、８０～１０重量％、特に５０～１０重量％である。
【００５４】
追加成分が本表面改質剤中に存在する場合、それらは「アルコキシ腐食防止剤」と混合される。表面改質剤のタイプ及びコンシステンシーに応じて、混合順序が重要となりうる。表面改質剤を濃縮液の形態で調製することもできる。
【００５５】
調製した後、表面改質剤は直接使用することができるか又は適用直前に再度変性することができる。特に重要な変性は溶媒、特に水による希釈である。
【００５６】
本発明の水硬性組成物及び本発明の表面改質剤は、強化コンクリートを保護するために用いられる。
【００５７】
「アルコキシ腐食防止剤」の腐食防止効果は、電気化学的測定の助けによって示すことができる。公知の腐食防止剤、例えば、亜硝酸塩、バナジウム酸塩、及びモリブデン酸塩がゼロサンプルと比較して静止電位のわずかな増加（ΔＥ）のみを示すのとは対照的に、分極抵抗性の顕著な増加が「アルコキシ腐食防止剤」によって達成されることができ、マクロ成分形成の危険度が低減される。したがって、「アルコキシ腐食防止剤」は、コンクリート中へのそれらの拡散性に関するだけでなく、それらのより優れた腐食防止効果によって、上述した腐食防止剤よりも実質的に優れている。
【００５８】
本発明の水硬性組成物は様々な方法で使用することができる。
【００５９】
第一に、本組成物を用いて、スチール含有構造物を製造できる。この目的のためには、本組成物を水と混合する。次にスチールをこの材料で被覆又は包み、硬化させる。強化コンクリート構造物、特にビルディング、トンネル、及び橋の建設が、これの特に好ましい例である。
【００６０】
第二に、本発明の水硬性組成物は、モルタル、特にポリマー変性補修用モルタル、合成樹脂変性モルタル、又は水硬性材料及び水を含むスラッジであることができ、その中に「アルコキシ腐食防止剤」が添加されている。ここで、この組成物は水と混合された後、露出した強化用スチールに適用される。以下に述べるとおり、この強化用スチールは既に予め本発明の表面改質剤で処理されていてもよい。水と混合された上記モルタルは、強化用スチールを被覆し又は包む。「アルコキシ腐食防止剤」を含むモルタルの適用後、モルタルは硬化する。この応用は、硬化したコンクリート、特に古いコンクリートのための補修方法を示している。それは強化用スチールの腐食が進行している場合（断面ロスが大きすぎ、新しい強化用スチールで交換されるべき場合）、及びスチール強化材を被覆しているコンクリート層中にかなり高い塩素濃度が存在する下でのコンクリートのチッピングに特に用いられる。
【００６１】
上記水硬性組成物は、通常湿分の不存在下で粉末として貯蔵し、使用直前に水と接触させる。用いる水の量は、硬化した組成物の最終特性にとって非常に重要である。セメントの場合、当業者はこの目的のためにいわゆる水／セメント比を用いる。水との混合は、手作業又は有利には機械的に行う。組成物の成分にタイプに応じて、水と混合した組成物は様々な特性を有する。例えば、刷毛塗り可能なセメントスラリーからポンプ注入可能なコンクリート、しっかりした補修用モルタルまで、任意の中間段階のコンシステンシーが実

現できる。本組成物は、水と混合した直後は、いかなる実質的機械強度ももたない。しかし、水硬化によって硬化したシステムは、高強度材料となる。

【００６２】

本発明の表面改質剤は様々な方法で用いることができる。第一に、本表面改質剤はスチール表面に適用することができる。表面改質した後、このように処理されたスチールは、水硬性組成物と水との混合後、前記組成物で被覆又は包まれる。

【００６３】

本発明のある態様においては、表面改質剤はスチールの製造後、強化用スチールに適用され、その結果、強化用スチールは、それが未硬化コンクリートと組み合わされ且つ硬化されて強化されたスチール構造物を形成する前、貯蔵及び輸送の間に腐食から少なくとも一時的に保護される。

【００６４】

第二に、構造用スチールのために表面改質剤は、既に硬化した強化コンクリート、特に古いコンクリートの表面に適用することができる。構造用スチールのための表面改質剤は、又は少なくともその中に含まれる腐食防止活性を有する成分は、コンクリート中に浸透し、最終的には強化用スチールに到達する。そのような使用は、強化コンクリートの補修のための方法である。

【００６５】

構造用スチールのための表面改質剤の使用のさらなる可能性は、露出した強化用コンクリートへのそれらの適用である。このように処理された強化用スチールは、次に通常の補修用モルタル又は通常のコンクリートで被覆されるか、又は本発明の水硬性組成物で被覆されうる。

【００６６】

構造用スチールに対する表面改質剤の適用は、様々な方法、例えば、コーティング、スプレー、特にエアレススプレー、浸漬（液に浸してつける、液面を上げてつける）、注ぐ、又は、ブラシ、ペイントローラー、布若しくはスポンジを用いての塗布によって行うことができる。適用は連続して数回繰り返すことが有利である。コンクリートの表面から構造用スチールへの表面改質剤又は「アルコキシ腐食防止剤」の浸透は、既に説明したとおり、配合物中に存在する添加剤によって高められる。一方、コンクリート中の水分が重要な役割を演じる。乾燥コンクリートは、水分で飽和されたコンクリートよりも非常に強く表面改質剤を吸い上げる。さらに、毛管力によって吸収された水によって浸透を促進するために、最後の適用後はコンクリート表面を水で湿らせておくことが有利である。

【００６７】

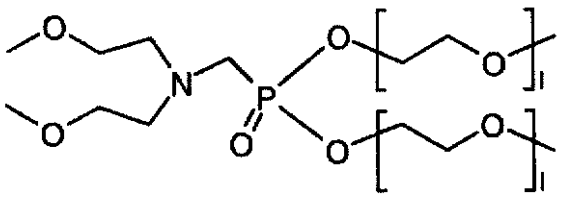
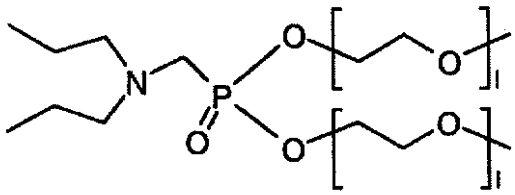
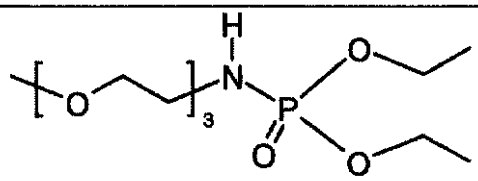
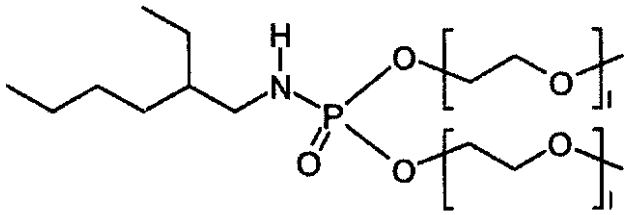
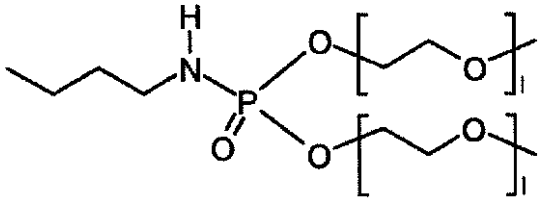
本発明の水硬性組成物及び表面改質剤の有利な効果は、コンクリート中に導入したジエステル類がコンクリート中に存在するアルカリでゆっくり加水分解してモノエステル塩を与えるという事実によって説明される。これらはジエステル自体よりもより優れた腐食防止効果を有する。これらの化合物を用いることもまた可能であり、この場合、モノエステル塩のカルシウム塩が難溶性であり、そのためジエステル類よりもさらにゆっくりとしか拡散しないという主な利点を、本発明の方法は有している。より優れた腐食防止効果をもつモノエステルは言うならばジエステルとしてマスクされており、コンクリート中に浸透する。コンクリートの内部においてのみ、徐々に加水分解によって放出されて優れた活性を有する腐食防止性化合物が存在する。

【００６８】

〔実施例〕

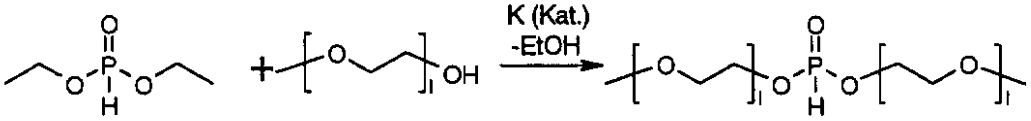
【００６９】

【表１】

A	
B	
C	
D	
E	
Ref. 1.	アミノトリスメチレンホスホン酸 (Dequest 2000, Monsanto) (50% aq)
Ref. 2.	2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸 (Bayhibit AM (Bayer) (50% aq)
Ref. 3.	亜硝酸カルシウム
Ref. 4.	モノエタノールアミン

【００７０】
腐食防止剤Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、及びＥの製造は以下のように行った。
【００７１】
〔実施例１：ジエチルホスファイトからジ（メチルポリエチレングリコキシ）ホスファイトへのエステル交換反応〕
【００７２】

【化２】



【００７３】

ジエチルホスファイト（１２．８ｇ、０．０９３ｍｏｌ）及びPluriol（登録商標）A275E（５０ｇ、０．１８６ｍｏｌ、BASF AGから入手可能）を初めに５００ｍｌフラスコ中に入れた。触媒としてカリウム（２０ｍｇ、０．５ｍｍｏｌ）を加えた後、反応混合物を１７０℃に加熱し、エタノール（３．４ｇ）を大気圧で留去した。残ったエタノールは２０ｍｍＨｇで留去した。収率は９５～９８％だった。

【００７４】

〔実施例２：2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルアミン類の製造〕

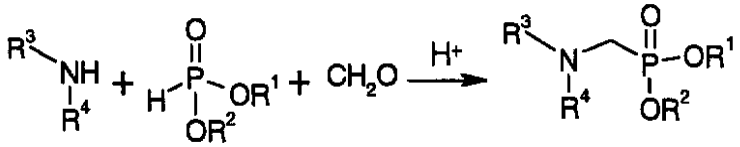
２００ｇのトリエチレングリコールモノメチルエーテル（Fluka社）を、触媒及び７００ｍｌのＴＨＦとともに２．５ｌの撹拌オートクレーブに入れた。窒素置換を次に行い、その後、室温で５００ｍｌのアンモニアを加えた。その後、室温で水素を添加し、撹拌しながら２００℃への加熱を行った。２００℃に達したときに、水素をさらに加えることによって圧力が上昇した。その後、撹拌を２００℃で１２時間行い、室温まで冷却した。ろ過後、シリカゲルを加え、さらにろ過し、透明な無色の溶液をロータリーエバポレーターで溶媒留去した。アミンはさらに精製することなく用いた。

【００７５】

［Ａ及びＢの製造］

【００７６】

【化３】



【００７７】

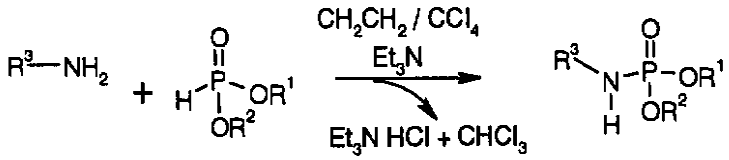
実施例１からのジ（メチルポリエチレングリコキシ）ホスファイト（０．１ｍｏｌ）を、それぞれのアミン（０．１ｍｏｌ）、ホルムアルデヒド（３６．５％溶液、０．１ｍｏｌ）及びｏ－ホスホン酸（８５％濃度、５重量％）の混合物に、～１１℃に冷却しながら、１時間で滴下して加えた。その後、反応混合物を９０℃に加熱し、この温度に３時間保った。

【００７８】

［Ｃ、Ｄ、及びＥの製造］

【００７９】

【化４】



【００８０】

実施例からのジ（メチルポリエチレングリコキシ）ホスファイト（０．０９２ｍｏｌ）、又はＣを製造する場合はジエチルホスファイト（０．０９２ｍｏｌ）を１：１のＣＣｌ

$_4$／CH_2Cl_2混合物（１８５ｍｌ）中に溶かし、それぞれ対応するアミン（実施例２又は市販のもの）（０．０９２ｍｏｌ）を加えた。最後に、トリエチルアミン（０．０９２ｍｏｌ）を滴下して加えた。白色のトリエチルアンモニウムハイドロクロライドの粉末をろ過し、溶媒を留去した。所望の物質が、約７６％の収率で透明液体として得られた。

【００８１】

「試験用モルタル０～３ｍｍ」組成物：

８８０ｇのCEM Ｉ 42.5
３２０ｇの石灰石充填剤
１８０ｇの石英砂画分０．０８～０．２ｍｍ
２８０ｇの石英砂画分０．１～０．５ｍｍ
３７０ｇの石英砂画分０．３～０．８ｍｍ
４４０ｇの石英砂画分０．８～１．２ｍｍ
６３０ｇの石英砂画分１．５～２．０ｍｍ
８００ｇの石英砂画分２．０～３．０ｍｍ

【００８２】

「試験用コンクリート０～３２ｍｍ」組成物：

７．５０ｋｇのCEM Ｉ 42.5（コンクリートm^3当たり３００ｋｇのセメントに相当）
２．５０ｋｇの石灰石充填剤
１７．５０ｋｇの川砂０～４ｍｍ
７．５０ｋｇの川砂４～８ｍｍ
７．５０ｋｇの川砂８～１６ｍｍ
１５．００ｋｇの川砂１６～３２ｍｍ

【００８３】

「試験用コンクリート０～１６ｍｍ」組成物：

１１．２５ｋｇのCEM Ｉ 42.5（コンクリートm^3あたり３００ｋｇのセメントに相当）
０．７５ｋｇの石灰石充填剤
３９．００ｋｇの川砂０～４ｍｍ
１１．２５ｋｇの川砂４～８ｍｍ
２４．００ｋｇの川砂８～１６ｍｍ

【００８４】

〔試験方法〕

モルタル及びコンクリートをEN 480-1に準拠して混合した。モルタルの特性の測定（スランプ、気孔含有量、強度）は、DIN 18555に準拠して行い、コンクリートデータの測定はDIN 1048に準拠した。

【００８５】

〔比較例１：さまざまな腐食防止剤を添加したときの未硬化モルタルの特性及びモルタルの強度の発現〕

試験条件：

－ CEM Ｉ 42.5
－ 試験モルタルミックス０～３ｍｍ
－ 水／セメント比：０．５４５
－ 処理温度 ２０℃
－ セメント量を基準にした、腐食防止剤の重量％データの測定
－ モルタルの後処理：２０℃及び９５％相対湿度に調節した部屋内で保管

【００８６】

表１の試験結果は、比較例の腐食防止剤Ref.1及びRef.2は「アルコキシ腐食防止剤」A及びBと対照的に、特に比較的高い阻害剤濃度において、同一の水／セメント比で、初期圧縮強度値並びにモルタルのスランプに大きな悪影響を及ぼすことを示している。

【００８７】

【表２】

腐食防止剤		スランプ [mm]		空気含有量 [%]		圧縮強度 [MPa]	
	使用量 [重量%]	3 min	30 min	3 min	30 min	1 day	7 days
None	0.00	183	173	4.6	4.9	13.8	48.4
A	1.00	184	172	5.4	5.8	12.9	46.7
B	1.00	187	179	5.4	5.8	12.4	44.5
Ref. 1.	0.10	207	170	4.0	4.0	2.2	n.d.**
Ref. 1.	0.20	232	188	3.2	4.2	< 0.1 *	n.d.**
Ref. 1.	0.50	230	213	3.9	5.0	< 0.1 *	0.4
Ref. 2.	0.10	212	187	3.6	4.0	< 0.1 *	n.d.**
Ref. 2.	0.20	226	192	4.0	4.9	< 0.1 *	n.d.**
Ref. 2.	0.50	222	213	3.8	4.4	< 0.1 *	0.5

表１　未硬化モルタル特性とモルタル強度の発現―腐食防止剤と腐食防止剤濃度の影響

*** 試験時にはモルタルサンプルはまだ柔らかかった（圧縮強度<0.1MPa）**

**** n.d. = 測定せず**

【００８８】

〔比較例２：さまざまな腐食防止剤及び流動性向上剤を添加したときの未硬化モルタルの特性及びモルタルの強度の発現〕

試験条件：

－　試験モルタルミックス０～３ｍｍ

－　水／セメント：０．４３０

－　処理温度　２０℃

－　スルホン化ナフタレン／ホルムアルデヒド縮合物を基準にして１．００％の流動性改良剤の添加

－　Ｄ及びＥの場合は、腐食防止剤量を基準にして、トリブチルホスフェート１重量部及びミネラルオイル系消泡剤２重量部からなる消泡剤０．３重量部の添加

－　セメント重量を基準にした、腐食防止剤の重量％データの測定

－　モルタルの後処理：２０℃及び９５％相対湿度に調節した部屋内で保管

【００８９】

【表３】

腐食防止剤		スランプ [mm]		空気含有量 [%]		圧縮強度 [MPa]		
	使用量 [重量%]	3 min	30 min	3 min	30 min	1 day	3 days	28 days
None	0.00	188	157	4.3	4.5	33.1	61.0	67.7
A	0.50	183	157	5.3	5.7	32.1	58.9	66.9
B	0.50	176	155	5.4	5.6	30.7	57.3	66.2
C	0.50	192	160	4.2	4.6	29.6	55.6	64.5
D	0.50	184	157	4.5	5.0	30.7	57.4	65.4
E	0.50	193	154	4.7	6.2	29.3	56.7	65.0
A	1.00	180	154	5.6	6.0	30.2	57.4	65.3
B	1.00	175	149	5.3	5.8	28.7	56.5	64.1
C	1.00	194	162	4.8	5.2	27.9	54.4	63.8
D	1.00	192	154	4.7	5.1	28.1	56.4	64.1
E	1.00	183	153	5.0	5.5	28.6	56.1	62.5

表２　未硬化モルタル特性と、流動性向上剤を添加したときのモルタル強度の発現―腐食防止剤および腐食防止剤濃度の影響

【００９０】

流動性向上剤で変性した試験モルタルについての表２の結果は、「アルコキシ腐食防止剤」Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、及びＥは、腐食防止剤なしの試験モルタルとの比較で、かなり高い濃度においてさえ、作業性又は圧縮強度に関しての顕著な悪化はないことを示している。

【００９１】

〔比較例３：空気連行剤と組み合わせて腐食防止剤を添加したときの未硬化モルタル特性及びモルタル強度の発現〕

試験条件：

－　試験モルタルミックス０～３ｍｍ

－　水／セメント：０．５４５

－　処理温度　２０℃

－　セメント重量を基準にした、腐食防止剤又は空気連行剤の重量％データの測定

【００９２】

【表４】

表３　空気連行剤を添加したときの未硬化モルタル特性の比較

腐食防止剤		空気連行剤（ＡＥ剤）	スランプ [mm]		空気含有量 [%]		圧縮強度 [MPa]		
	使用量 [重量%]	使用量 [重量%]	3 min	30 min	3 min	30 min	1 day	7 days	28 days
None	0.00	0.00	182	178	4.7	4.9	15.1	44.0	51.7
A	0.50	0.00	188	187	5.8	5.8	12.8	39.7	49.8
B	0.50	0.00	190	180	5.7	5.8	12.8	40.5	49.3
A	1.00	0.00	185	188	5.4	5.9	12.5	40.3	47.8
B	1.00	0.00	187	185	5.6	5.8	12.5	41.1	49.3
None	0.00	0.20	190	195	13.0	13.4	10.6	31.9	36.5
A	0.50	0.20	193	190	14.0	13.8	9.7	29.7	36.5
B	0.50	0.20	196	197	14.5	13.6	9.4	28.8	36.2
A	1.00	0.20	193	189	14.2	13.5	8.7	28.1	34.5
B	1.00	0.20	197	194	14.7	14.4	8.4	27.7	33.8

【００９３】

－　モルタルの後処理：２０℃及び９５％相対湿度に調節した部屋内で保管

－　天然ルートレジンに基づいた空気連行剤の添加

【００９４】

「アルコキシ腐食防止剤」なしのサンプルとの比較において、腐食防止剤Ａ及びＢの結果に基づいて、表３は「アルコキシ腐食防止剤」が空気連行剤の効果に悪影響を及ぼさないことを示している。

【００９５】

〔比較例４：さまざまな腐食防止剤及び空気連行剤及び流動性向上剤を添加したときのモルタルの未硬化モルタル特性〕

試験条件：

－　試験モルタルミックス０～３ｍｍ

－　水／セメント：０．４３０

－　処理温度　２０℃

－　スルホン化ナフタレン／ホルムアルデヒド縮合物を基準にして１．００％の流動性改良剤の添加

－　天然ルート樹脂（root resin）に基づく空気連行剤の添加

－　Ｄ及びＥの場合は、腐食防止剤量を基準にして、トリブチルホスフェート１重量部及びミネラルオイル系消泡剤２重量部からなる、消泡剤０．３重量部の添加

－　セメント重量を基準にした、腐食防止剤又は空気連行剤の重量％データの測定

－　モルタルの後処理：２０℃及び９５％相対湿度に調節した部屋内で保管

【００９６】

【表５】

腐食防止剤		空気連行剤	スランプ [mm]		空気含有量 [%]	
	使用量 [重量%]	使用量 [重量%]	3 min	30 min	3 min	30 min
None	0.00	0.40	190	160	7.5	7.0
D	0.50	0.40	204	170	7.8	8.1
D	0.50	0.60	200	185	8.9	9.3
D	0.50	0.70	210	198	10.5	11.5
E	0.50	0.40	203	168	7.2	7.3
E	0.50	0.60	209	171	9.1	9.2
E	0.50	0.70	216	190	10.2	11.0

表４　流動性向上剤及び空気連行剤（ＡＥ剤）を添加したときの未硬化モルタルの特性の比較

【００９７】

流動性向上剤及び空気連行剤で変性した試験モルタルについての表４の結果は、「アルコキシ腐食防止剤」Ｄ及びＥは、腐食防止剤なしの試験モルタルとの比較で、空気連行剤がかなり高い濃度でさえ、作業性に関して顕著な悪化はないことを示している。

【００９８】

〔比較例５：さまざまな腐食防止剤を添加したときの未硬化コンクリート特性及びコンクリート強度の発現〕

試験条件：

－　試験コンクリートミックス０～３２ｍｍ

－　水／セメント：０．５４０
－　処理温度　２０℃
－　セメント重量を基準にした、腐食防止剤の重量％データの測定
－　コンクリートの後処理：２０℃及び９５％相対湿度に調節された部屋内に保管
－　１２０ｍｍの辺の長さをもつ立方体の圧縮強度試験

【００９９】
【表６】

腐食防止剤		スランプ [cm]		空気含有量 [%]	圧縮強度 [MPa]			
	使用量 [重量%]	3 min	30 min	3 min	1 day	3 days	7 days	28 days
None	0.00	42	35	1.5	18.3	32.5		
A	0.50	43	35	1.8	17.1	31.4		
A	1.00	42	34	2.0	16.2	28.7		
B	0.50	44	36	2.1	16.7	30.3		
B	1.00	43	37	2.0	15.9	27.9		

表５　未硬化コンクリートの特性の比較

【０１００】
表５の結果は、「アルコキシ腐食防止剤」Ａ及びＢを含む試験コンクリートについては、腐食防止剤なしの試験コンクリートとの比較で、コンクリートの作業性又は空気含有量のいずれかにおいて顕著な差を発見することはできないことを示している。

【０１０１】
〔比較例６：電気化学的測定：さまざまな腐食防止剤の比較〕
構造用スチールＳＴ－３７と接触した腐食防止剤の溶液の直線分極抵抗を、Parkin-Elmer社のポテンシオスタット－ガルバノスタットVersastat IIを用いて測定した。用いた参照電極はＡｇ／ＡｇＣｌ（３Ｍ　ＫＣｌ溶液、Ｅ＝１９７ｍＶ）だった。３ｃｍ^{2}の面積及び作用電極から８～１２ｃｍの隔たりをもつプラチナ網又はらせん状プラチナを反対電極（作用電極に平行に配置）として用いた。評価する試験シートを作用電極として用いた。試験シート（２×５ｃｍ^2、スチール１．００３７）に以下の前処理を施した。
（Ａ）カソードアルカリ脱脂
（Ｂ）水中に浸漬
（Ｃ）１０％のクエン酸ジアンモニウム中でのカソード錆除去
（Ｄ）水中に浸漬

【０１０２】
０．０３モルの塩化ナトリウム溶液中に０．５重量％の各腐食防止剤からなる試験電解質に接触した１ｃｍ^{2}の丸い面積の試験シートを、測定セル中に置いた。
０．１６６ｍＶ／ｓの測定速度で静止電位付近の２０ｍＶの範囲で直線分極を測定した。

【０１０３】

【表７】

腐食防止剤	静止電位 [mV]	分極抵抗 [kΩ]
None	-584 ～ –540	1 ～ 2
C	-453 ～ –443	3 ～ 4
D	-328 ～ –340	3 ～ 4
E	-333 ～ –349	4 ～ 6
Ref. 3.	-3 ～ –27	5 ～ 7

表６　　電気化学的測定

【０１０４】

表６の電気化学的測定の測定値は、構造用スチールのための公知の腐食防止剤としての亜硝酸カルシウム（Ref.3）は分極抵抗の増加から及び静止電位の増加から、腐食防止剤としての効果を実質的に及ぼすけれども、ゼロサンプルと比較した静止電位の５００ｍＶより大きな非常にシャープな増加（ΔＥ）が起こり、このことは公知の腐食防止剤の主な欠点として知られている。これは実際にマクロ成分の形成をもたらしうる。「アルコキシ腐食防止剤」Ｃ、Ｄ、及びＥの場合は、分極抵抗の顕著な増加が同様に達成され、したがって、腐食防止剤としての実質的効果が見られ、さらに同時に、静止電位はわずかに１００～２００ｍＶしか増加しない。そのような小さな電位差の場合は、マクロ成分の形成の恐れは実質的に低減される。これらの測定によって、「アルコキシ腐食防止剤」が公知の腐食防止剤よりも優れていることを示すことができる。

【０１０５】

〔比較例７：硬化したコンクリートサンプルでの、表面に適用された腐食防止剤の浸透〕

「アルコキシ腐食防止剤」の浸透挙動を試験するために、小さなコンクリートパネル（長さ７５ｍｍ、幅２０ｍｍ、及び厚さ４ｍｍ）を用いた。この小さなコンクリートパネルを（薄層クロマトグラフィー同様に）各場合に、水中に１０重量％の腐食防止剤を含む試験溶液中に垂直に置き、それによってコンクリートパネルを底辺で約１ｃｍまで溶液中に浸けた。試験溶液の蒸発を防止するために、試験は密閉容器（例えばスナップ式の蓋をもつ適切な大きさの小さなガラス容器）内で行った。一日後、試験溶液はその小さなパネルの上辺までの上方へ移動した。分析のために、一日後にその小さなコンクリートパネルの上１／３からサンプルを切り取り、細かく粉砕して、リン含有量を分析した。

【０１０６】

腐食防止剤の加水分解物（加水分解物Ａ）を以下のように調製した：

水道水５０．０ｇと水酸化ナトリウム５．４ｇを撹拌しながら腐食防止剤Ａ５０．０ｇに加えた。得られた溶液を室温で２日間ゆっくり撹拌した。次に、さらに水道水を加えることによって溶液の固形分量を１０重量％に調節した。

【０１０７】

【表８】

腐食防止剤	P含有量 [mg/100g]
None	21
A	55
加水分解生成物 ***A***	52
B	40
D	46
E	38

表７　浸透挙動

【０１０８】
表７の結果は、コンクリート中へかなりの量で腐食防止剤が浸透することを示しており、このことはゼロサンプルと比較して顕著に高いリン濃度から明らかである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C04B 111:26

(72)発明者 ビート・マラザニ
スイス・CH－８１０２・オバレングストリンゲン・レバーグシュトラーセ・４７ａ
(72)発明者 ウルス・メーダー
スイス・CH－８５００・フランフェルド・スクワルベンウェグ・８１

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開平０３－１５９９４５（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０９３２０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２５５６１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０７１４４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０８６９９７（ＪＰ，Ａ）
特表２００６－５２５４２３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C23F 11/00 ～ 11/18
C04B 7/00 ～ 7/60
C04B 22/00 ～ 24/42
C04B 103/61
C04B 111/26
E04G 23/02