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

特許第4297986号
(P4297986)

(45)発行日　平成21年7月15日(2009.7.15)　(24)登録日　平成21年4月24日(2009.4.24)

(51)Int.Cl.		F I		
C04B 24/22	(2006.01)	C04B	24/22	C
C04B 22/06	(2006.01)	C04B	22/06	Z
C04B 22/14	(2006.01)	C04B	22/14	A
C04B 24/32	(2006.01)	C04B	24/32	A
C04B 24/18	(2006.01)	C04B	24/18	B

請求項の数 6　(全 9 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-59049
(22)出願日　平成8年3月15日(1996.3.15)
(65)公開番号　特開平8-259293
(43)公開日　平成8年10月8日(1996.10.8)
審査請求日　平成15年3月7日(2003.3.7)
(31)優先権主張番号　9505259.3
(32)優先日　平成7年3月16日(1995.3.16)
(33)優先権主張国　英国(GB)

前置審査

(73)特許権者　503343336
コンストラクション　リサーチ　アンド　テクノロジー　ゲーエムベーハー
Ｃｏｎｓｔｒｕｃｔｉｏｎ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ　＆　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　ＧｍｂＨ
ドイツ連邦共和国　デー－８３３０８　トロストベルク、ドクトル－アルベルト－フランク－シュトラーセ　３２
Ｄｒ．－Ａｌｂｅｒｔ－Ｆｒａｎｋ－Ｓｔｒａｓｓｅ　３２，　Ｄ－８３３０８　Ｔｒｏｓｔｂｅｒｇ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100081422
弁理士　田中　光雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セメント噴霧用添加剤を用いたコーティング方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水硬性セメント組成物をノズル経由により基質に噴霧して当該基質を被覆することを含むコーティング方法において、

（ａ）セメントおよび（ｂ）β－ナフタレンスルホネート－ホルムアルデヒド縮合物と分子量（重量平均）１００，０００－８，０００，０００の水溶性ポリ（アルキレンオキサイド）から選択された第１成分を含む第１水硬性混合物を形成させ、

（ｃ）β－ナフタレンスルホネート－ホルムアルデヒド縮合物と分子量（重量平均）１００，０００－８，０００，０００の水溶性ポリ（アルキレンオキサイド）から選択された第２成分（ただし、当該第２成分は第１水硬性混合物中には存在しないものである）および（ｄ）必要に応じて超可塑剤を含む第２水硬性混合物を形成させ

上記ノズルのところで、上記第１水硬性混合物と第２水硬性混合物を、アルミニウムスルフェート、アルミニウムヒドロキシドおよびアルミニウムヒドロキシスルフェートからなる群から選択された促進剤と合する

ことを特徴とする、方法。

【請求項２】

水溶性ポリ（アルキレンオキサイド）が分子量（重量平均）２，０００，０００－５，０００，０００を有するものである、請求項１記載の方法。

【請求項３】

β－ナフタレンスルホネート－ホルムアルデヒド縮合物が第１水硬性混合物に存在し、

水溶性ポリ（アルキレンオキサイド）が第２水硬性混合物に存在する、請求項１記載の方法。
【請求項４】
促進剤がアルミニウムヒドロキシスルフェートである、請求項１記載の方法。
【請求項５】
ノズルのところで促進剤が超可塑剤と共に添加される、請求項１記載の方法。
【請求項６】
超可塑剤がリグノスルホネート、メラミンスルホネートーホルムアルデヒド縮合物およびスチレンーマレイン酸無水物コポリマー基本スーパープラスティサイザーから選択されたものである、請求項５記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、セメント性組成物の噴霧およびその中で使用する添加剤に関する。
【０００２】
【従来の技術】
最も古く、最も広く使用されているコンクリートまたはモルタルの加工性(workability)の評価は、ＡＳＴＭ　Ｃ１４３で定義されている、スランプ(slump)試験である。コンクリートのフルストーコニカルマウンド(frusto-conical mound)を机の上で成形し、次いで、型を除去し、机から本来のマウンドの頂上までとそれが落ちた高さの間の差がスランプである。スランプが大きいほど、加工性は良好である。
【０００３】
噴霧コンクリート(ある場合には、また“ショットクリート”として知られている)の場合、コンクリートが吸入排出可能(pumpable)(かなりのスランプが必要である条件)であるが、基質に噴霧した場合、非常に早く堅くなる(ほとんどスランプがないことが可能な状態)ことが非常に望まれる。この目的を達成するためのシステムは、ＰＣＴ公開出願ＷＯ９４／０２４２８に記載され、そこで２成分系添加剤が使用され、一つは混合段階で、２つ目は最後の使用直前に添加される。噴霧用コンクリートの場合、第２成分をそこからコンクートが噴霧されるノズルのところに添加する。噴霧されたコンクリートの場合、促進剤がまた使用され、既知の形態(ノズルのところで)で添加され、既知の促進剤から選択されている。
【０００４】
【発明の構成】
本発明により、上記の２成分系添加剤と特定の促進剤の組み合わせが、予期されない良好な結果をもたらすことが分かった。本発明により、従って、水硬性セメント性混合物およびそのノズルを経由した基質への噴霧を含み、２成分系添加剤の一方の成分を当該混合物に添加し、他方の成分をノズルのところで添加し、成分はβーナフタレンスルホネートーホルムアルデヒド縮合物(“ＢＮＳ”)と分子量(重量平均)１００,０００－８,０００,０００の水溶性ポリ(アルキレンオキサイド)(“ＰＡＯ”)であり、更にアルミニウムスルフェート、アルミニウムヒドロキシドおよびアルミニウムヒドロキシスルフェート(アルミニウム基本化合物)からなる群から選択された促進剤をノズルのところで添加するものである、セメント性組成物による基質のコーティング方法が提供される。
【０００５】
本発明の更なる態様において、アルミニウム基本化合物はノズルのところで添加する成分の一部を形成する。
【０００６】
本発明の更に別の態様において、噴霧ノズルにより基質に適用するのに適しており、成分の一方はコンクリート混合物に対してその混合段階で添加され、他方はノズルのところで添加され、かつ一成分はβーナフタレンスルホネートーホルムアルデヒド縮合物を含み、他の成分は分子量(重量平均)１００,０００－８,０００,０００の水溶性ポリ(アルキレン

オキサイド)を含み、更にノズルのところで添加される成分にはアルミニウムスルフェート、アルミニウムヒドロキシドおよびアルミニウムヒドロキシスルフェートから選択されるアルミニウム基本化合物が配合されている、噴霧可能コンクリート用２成分系添加剤が提供される。

【０００７】

本発明は、また、前記の型の噴霧可能セメント性組成物と共に使用する、２成分系添加剤を提供し、その成分の一つはＢＮＳを含み、他の成分はＰＡＯおよびアルミニウム基本化合物を含む。

【０００８】

本発明は、また、前記の型の噴霧可能セメント性組成物と共に使用する、２成分系添加剤を提供し、その成分の一つはＢＮＳおよびアルミニウム基本化合物を含み、他の成分はＰＡＯを含む。

【０００９】

本発明の目的のために、単一の物質について言及されている場合、このような材料の２個またはそれ以上の使用の可能性もまたそれに含む。“セメント性組成物”は、モルタルおよびグラウトのような任意のセメント性組成物を意味する。しかしながら、本発明の主な使用は、“ショットクリート”(噴霧可能コンクリート)の分野である。

【００１０】

本発明の目的において、“２成分系添加剤”は、その２成分が相互作用し、個々の成分単独の添加では達成されない結果を達成し、したがって機能上単一成分である、添加剤を意味する。この特定の場合について、個々の成分をセメント性組成物への添加前には混合せず(実際混合すべきではない)、別に、２番目をノズルで添加する。

【００１１】

本発明の使用に好適なＰＡＯは、当分野で既知の任意のこのような好適な材料から選択され得る。材料が水溶性であるという必要性は、材料が少なくとも高い割合のオキシエチレン単位を含まなければならないことを意味する。材料が純粋なポリ(エチレンオキサイド)であることが好ましい。分子量が２,０００,０００－５,０００,０００の範囲にあることがまた好ましい。本発明の実施に有用な典型的な商業製品は、例えば、Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Inc.の“ポリオックス(Polyox)”(商標)で見付けられ得る。

【００１２】

本発明で使用するためのＢＮＳは入手容易な材料で、コンクリート産業でスーパープラスティサイザーとして広く使用されている。粉末で使用できるが、約４０％のナトリウム塩形の活性物質を含む水性溶液で使用するのが好ましい。

【００１３】

無定形アルミニウムヒドロキシドを含む促進剤が最近興味深い。なぜなら、主としてその低いアルカリ度が、噴霧部位の条件をより許容可能にするからである。無定形アルミニウムヒドロキシドを基本にした促進剤の例は、種々の水溶性塩とのその混合を含む。しかしながら、上記のアルミニウム基本化合物が上記のポリ(アルキレンオキサイド)およびＢＮＳと組み合わせて使用された場合、結果は特に、そして驚くほど良好であることが分かった。例えば、壁および天井の厚い噴霧層の達成が相対的に容易であることが分かった。

【００１４】

本発明の特定の環境において、アルミニウムヒドロキシスルフェートはしばしばアルミニウムヒドロキシドより優れた促進剤であり、したがって好ましい。アルミニウムヒドロキシスルフェートとアルミニウムヒドロキシドおよび／またはアルミニウムスルフェートの混合物を使用することが可能であるが、ヒドロキシスルフェート単独での使用が好ましい。典型的な商業的に入手可能なアルミニウムヒドロキシスルフェートは“ゲセドラル(Gecedral)"(商標)Ｌ(Guilini Chemie GmbH、Ludwigshafen/-Rhein、ドイツ、販売)である。

【００１５】

いずれかの成分を混合物、他の成分をノズルで加えることが可能である。ノズルで加える

成分はアルミニウム基本化合物を含む。成分およびアルミニウム基本化合物は、好ましくは水性溶液または分散剤の形で添加する。アルミニウム基本化合物を、成分と別にノズルで加えることが可能であるが、アルミニウム基本化合物を成分と組み合わせた場合、良好な結果が達成されることが分かった。この場合、両方は共に単一水性添加剤として添加される。これは、装置の複雑さおよび取り扱わなければならない材料の数の両方を減少させる更なる利点である。

【００１６】

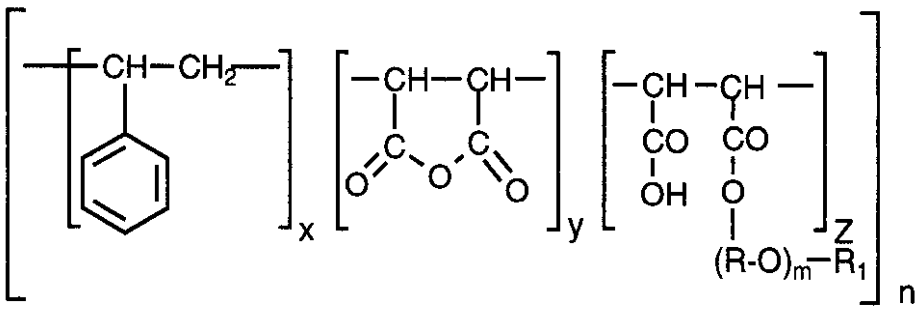
ＢＮＳを混合物におよびＰＡＯをノズルで加えるのが好ましい。ノズルで加える材料は好ましくはＰＡＯおよびアルミニウム基本化合物の水溶液または分散剤である。

【００１７】

本発明の更に好ましい態様において、アルミニウム基本化合物と組み合わせて、リグノスルホネート、メラミンスルホネートーホルムアルデヒト縮合物およびスチレンーマレイン酸無水物(“ＳＭＡ”)コポリマー基本スーパープラスティサイザーから選択されたスーパープラスティサイザーを更にノズルで添加する。ＳＭＡ基本スーパープラスティサイザーが好ましく、このようなプラスティサイザーの特に好ましい型は、その内容を参考として本明細書に包含する米国特許第５,１５８,９１６号およびフランス公開出願第２,６７１,０９０号に記載されている。これらは以下の型および数のモノマー単位：

【００１８】

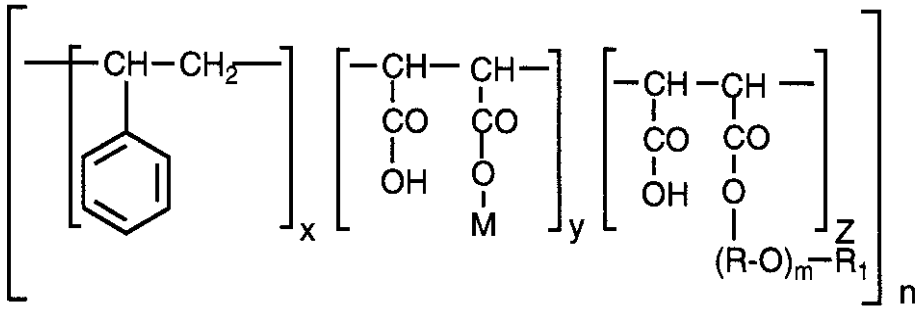
【化１】



〔式中、ＲはＣ$_{2-6}$アルキレン基、
Ｒ$_1$はＣ$_{1-20}$アルキルー、Ｃ$_{6-9}$シクロアルキルーまたはフェニル基、
ｘ、ｙおよびｚは０.０１から１００の数、
ｍは１から１００の数および
ｎは１０から１００の数であるが、
但し
ｉ）ｘ対(ｙ＋ｚ)の比は１：１０から１０：１(両端を含む)、
ii）ｚ：ｙの比は３：１から１００：１および
iii)ｍ＋ｎ＝１５－１００である。〕
を有するもの、および以下の型および数のモノマー単位：

【００１９】

【化２】



〔式中、Ｍは水素または疎水性ポリアルキレングリコールまたはポリシロキサンの残基であり、
R_1、ｍおよびｎは上記で定義の意味であり、
ｘ、ｙおよびｚは１から１００の数であるが、
但し
ｉ）ｘ対(ｙ＋ｚ)の比は１：１０から１０：１(両端を含む)、
ii）ｚ：ｙの比は５：１から１００：１および
iii)ｍ＋ｎ＝１５－１００である。〕
を有するものからなる群から選択された遊離酸または塩形のスチレン－マレイン酸無水物由来コポリマーである。

【００２０】
高い流動性よりむしろ低い流動性が望まれる場合、スーパープラスティサイザーの添加は普通ではないが、本発明の性能がこの添加により促進されることが分かった。ノズルで添加するアルミニウム基本化合物よび成分が単一水溶性添加剤に含まれる場合、スーパープラスティサイザーもまたその成分中に含まれる。これは少ない水を必要とし、水性添加剤をより濃縮し得るという利点をまたもたらす。本発明は、また、上記のような基質をコーティングする方法を提供し、上記のアルミニウム基本化合物と共に、ノズルのところで上記のスーパープラスチサイザーを添加する方法である。上記のような２成分系添加剤をまた提供し、ノズルのところで添加する成分は上記のスーパープラスチサイザーを更に含む。この成分は、好ましくはＰＡＯを含む。

【００２１】
本発明の使用方法は、コンクリート混合物にそれを作る時(吸入排出(pumping)前)に一つの成分を添加し、添加剤の他の成分をノズルのところで添加する。ノズルのところで注入される物質は、別々に注入し得、または好ましくは上記のように前混合物であり、単一添加物として添加される。

【００２２】
本発明の添加剤の使用は、吸入排出が容易であるが、基質に噴霧された場合、少ない跳ね上がりでコーティングを形成し、素早く強度が進展し、良好な最終強度を有するセメント性組成物を提供する。

【００２３】
本発明の実施に使用すべき物質の相対的量およびコンクリート混合物の量に対するその関係は、主に混合物の組成、スランプ特性が変化するであろう所望の速度および所望の最初と最後のスランプに依存して、広い範囲で変化し得る。環境温度のような他の因子は、必要な割合に影響を有し得る。

【００２４】
僅かな試験のみによって、当業者は、任意の場合の好適な割合を容易に決定できる。一般的なガイドラインとして、セメントの重量を基本にして、０.００１から０.０１重量％のポリ(アルキレンオキサイド)および０.１から１.５重量％のＢＮＳ(活性物質として計算)

を使用する。ポリ(アルキレンオキサイド)対ＢＮＳの比は、１：１００から１：３０である。スーパープラスティサイザーを使用する場合、アルミニウム基本化合物(固体の重量として)の１０－３０％、好ましくは１５－２５％で存在する。アルミニウム基本化合物は、セメントの０.１－５.０重量％の割合で存在する。

【００２５】

本発明は、最初の高いスランプから、最後の低いスランプへの相対的に急速な以降が必要である、一般に全ての噴霧可能コンクリート混合物に適用可能である。ファイバーショットクリートを含む永久最終ライニングの形成に特に有用である。しかしながら、噴霧可能チキソトロープ石膏モルタル(thixotropic plastering mortar)にもまた適用可能である。

本発明を、以下の実施例を参考にして更に記載する。

【００２６】

【実施例】

実施例１

噴霧可能コンクリート混合物を、下記の成分を激しく混合することにより製造する：

ポートランドセメント	４５０kg
骨材(破砕石、最大直径８mm)	１７００〃
水	２００〃
ＢＮＳ(４０％水性溶液)	１.１〃

【００２７】

この混合物を噴霧ノズルに詰める。ノズルのところで、混合物に以下の重量構成の水性分散剤を、コンクリート１立方メートル当たり、ポリアルキレンオキサイド０.０２kgおよびアルミニウムヒドロキシスルフェート６.９kgが注入されるように、添加する：

水	６９.１部
ポリアルキレンオキサイド[1]	０.０２５〃
アルミニウムヒドロキシスルフェート[2]	２５.５〃
ＳＭＡ基本スーパープラスティサイザー[3]	５.３７５〃

１.Union Carbide Chemicals販売“ポリオックス”ＷＳＲ３０１

２.Giulini Chemie GmbH販売“ゲセドラル”Ｌ

３.ＭＢＴ販売“レオビルド(Rheobuild)”３５２０。

【００２８】

コンクリートを、単一通過で岩に噴霧し、３０－４０cmの厚さの層を作る。この層を、この産業で既知の刊行物である、Austrian Concrete SocietyによるGuidelines on Shotcreteに従った試験に付す。硬化は既知のVicat針で、強度はペネトロメーターによるドリル穴試験により測定する。結果は、下記の通りである：

最初の硬化	**２分**
最後の硬化	**２分４０秒**
強度進展	**１日　１２N／mm^2**
	７日　４１N／mm^2

２８日目の圧縮強さは促進されていないコンクリートと比較して１２％減少しており、強度の損失が２０－５０％である、当分野で認識されている方法により促進されているショットクリートより有意に改善されている。

【００２９】

実施例２

以下の注入水性分散剤をノズルにおいて使用して、実施例１を繰り返す(材料および比率は外は同一)：

水	７２.５部
ポリアルキレンオキサイド[1]	０.４〃

アルミニウムヒドロキシスルフェート[2] ２２．５〃
ＳＭＡ基本スーパープラスティサイザー[3] ０．５〃
圧縮強度は、当分野で既知のものより同様に優れた改善を示す。
【００３０】
実施例３
以下のコンクリート混合物を使用して、実施例１を繰り返す：
ポートランドセメント ３５０kg
フライアッシュ ６０〃
骨材 １６９０〃
ＢＮＳ １．５〃
水／セメント比が０．５になる充分な水を添加する。
【００３１】
ノズルにおいて、実施例２に記載の水性分散剤を、コンクリート１立方メートル当たり、ポリアルキレンオキサイド０．１１kgおよびアルミニウムヒドロキシスルフェート５．５４kgが注入されるように、添加する。試験結果は、下記の通りである：

最初の硬化		**1分20秒**
最後の硬化		**2分00秒**
強度進展	**6分**	**0.35N／㎟**
	1日	**18.1N／㎟**
	7日	**27.9N／㎟**

促進されていないショットクリートと比較した圧縮強度の損失は６％である。
【００３２】
実施例４
以下の重量基本のショットクリート組成物を作る：
セメント ４２５kg／m[3]
ＢＮＳ(４０％水性溶液) １．５％
混合物は、Ｗ／Ｃ比０．４８およびスランプ２２cmおよび広がり５３．５cmを有する。
【００３３】
混合物を噴霧し、ノズルにおいて、実施例２に記載の水性分散剤の添加がある。この添加は、セメントの固体の５重量％である。
圧縮強さを経時的に測定し、それは下記の通りである：
２時間 ０．９ＭＰａ[1]
４時間 １．３ＭＰａ2
１日 １５．０ＭＰａ[2]
７日 ２５ＭＰａ[3]
１.針測定
２.Hilti測定
３.穴測定
【００３４】
実施例５
ショットクリート混合物を下記のように製造する：
セメント ４２５kg
骨材(０－８㎜) １７１３〃
ＢＮＳ １．５重量％
Ｗ／Ｃ比は０．４７、スランプは２０cmおよび広がりは５１cmである。
【００３５】
混合物の個々のサンプルに、セメント固体の４重量％および５重量％の実施例２に記載の

分散剤を添加し、圧縮強さを針通過により測定する。結果は下記の表に示す：

【表１】

促進剤	下記時間で測定の強度(ＭＰａ)							
用量	１５分	３０分	１時間	４時間	６時間	１２時間	２４時間	４％
０．５	０．５	０．６	１．０	７．０	１４．０	２４．１５％		０．５
０．５	０．６	１．０	７．０	１５．０	２９．５			

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
C04B 24/30	***(2006.01)***	C04B	24/30	D
C04B 24/26	***(2006.01)***	C04B	24/26	H

(74)代理人 100101454
弁理士 山田 卓二
(74)代理人 100067035
弁理士 岩崎 光隆
(74)代理人 100062144
弁理士 青山 葆
(72)発明者 ヨーゼフ・フランツ・ドルス
オーストリア１０８０ヴィーン、アルベルトガッセ４７／２４番
(72)発明者 ベルンハルト・ライカウフ
スイス５２２４リン、ドルフシュトラーセ２６番
(72)発明者 マックス・オップリーガー
スイス４１２３アルシュヴィル、ブルクフェルダーマットヴェーク５９番

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特表平０６－５１１２２８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０６１３３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１０４８０４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０６９７５９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－１４４４２５（ＪＰ，Ａ）

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