

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4137604号
(P4137604)

(45) 発行日 平成20年8月20日 (2008. 8. 20)

(24) 登録日 平成20年6月13日 (2008. 6. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 28/02 (2006. 01)

C O 4 B 28/02

C O 4 B 22/06 (2006. 01)

C O 4 B 22/06

A

C O 4 B 22/08 (2006. 01)

C O 4 B 22/06

Z

C O 4 B 22/10 (2006. 01)

C O 4 B 22/08

A

C O 4 B 22/12 (2006. 01)

C O 4 B 22/10

請求項の数 9 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-333183 (P2002-333183)
 (22) 出願日 平成14年11月18日 (2002. 11. 18)
 (65) 公開番号 特開2004-168562 (P2004-168562A)
 (43) 公開日 平成16年6月17日 (2004. 6. 17)
 審査請求日 平成16年8月2日 (2004. 8. 2)

(73) 特許権者 000003296
 電気化学工業株式会社
 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
 日本橋三井タワー
 (72) 発明者 中島 康宏
 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番
 地 電気化学工業株式会社 青海工場内
 (72) 発明者 盛岡 実
 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番
 地 電気化学工業株式会社 青海工場内
 (72) 発明者 寺島 勲
 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番
 地 電気化学工業株式会社 青海工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体急結剤、吹付け材料、及びそれを用いた吹付け工法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セメントコンクリート100部と下記を特徴とする液体急結剤 3 ~ 15部 (固形分換算) を含有することを特徴とする吹付け材料。

(1) イオウ成分がSO₃換算で100部、アルミニウム成分がAl₂O₃換算で25 ~ 110部、フッ素成分が元素換算で10 ~ 50部、ケイ酸塩がSi換算で 5 ~ 35部、 4 A 族元素の化合物が酸化物MO₂換算で 5 ~ 50部含有すること。

(2) SO₃換算のイオウ成分、Al₂O₃換算のアルミニウム成分、元素換算のフッ素成分、及びSi換算のケイ酸塩の合計が、液体急結剤100部中、10 ~ 60部であること。

【請求項 2】

さらに、液体急結剤が下記を特徴とする請求項 1 に記載の吹付け材料。

(3) 硫酸アルミニウムを含有すること。

(4) 沈降性シリカを含有すること。

(5) 水酸化アルミニウムを含有すること。

(6) フッ素成分がフッ化カルシウムであること。

【請求項 3】

さらに、液体急結剤が下記を特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の吹付け材料。

(7) SO₃換算のイオウ100部に対して、窒素化合物を窒素元素換算で0.5 ~ 30部含有すること。

(8) 窒素化合物がアルカノールアミンであること。

【請求項 4】

さらに、液体急結剤が下記を特徴とする請求項 1 ~ 3 のうちの一項に記載の吹付け材料。

(9) SO_3 換算のイオウ100部に対して、アルカリ金属化合物が酸化物 M_2O 換算で 2 ~ 40部含有すること。

【請求項 5】

さらに、液体急結剤が下記を特徴とする請求項 1 ~ 4 のうちの一項に記載の吹付け材料。

(1 0) 炭酸カリウムを含有すること。

【請求項 6】

セメントコンクリートの水の量が、水 / セメント比 (W / C) で、35 ~ 70 %であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のうちの一項に記載の吹付け材料。

【請求項 7】

吹付け材料を垂直壁に吹付けたときに、ダレがまったく認められないことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のうちの一項に記載の吹付け材料。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のうちの一項に記載の吹付け材料を吹付けることを特徴とする吹付け工法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のうちの一項に記載の吹付け材料を垂直な吹付け面に吹付けることを特徴とする吹付け工法。

【発明の詳細な説明】**【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、道路、鉄道、及び導水路等のトンネルや法面において、露出した地山面に急結性のセメントコンクリートを吹付ける際に使用する急結剤用組成物、液体急結剤、吹付け材料、及びそれを用いた吹付け工法に関する。

【 0 0 0 2 】

また、本発明でいうセメントコンクリートとは、セメントペースト、モルタル、及びコンクリートを総称するものである。

なお、本発明における部や%は特に規定しない限り質量基準である。

【 0 0 0 3 】**【従来の技術とその課題】**

従来、トンネルの掘削作業等において露出した地山の崩落を防止するために、例えば、カルシウムアルミネートに、アルカリ金属のアルミン酸塩や炭酸塩等を混合した粉体の急結剤を、コンクリートに混合した急結性コンクリートを吹付ける工法が用いられている(特公昭60 - 004149号公報、特開平09 - 019910号公報、及び特開平10 - 087358号公報等)。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、カルシウムアルミネートに、アルカリ金属のアルミン酸塩や炭酸塩等を混合した粉体の急結剤よりも、低 pH 値のもので、弱アルカリ性 ~ 酸性、好ましくは中性又は弱酸性の急結剤が求められていた。

【 0 0 0 5 】

また、粉体の急結剤は、現場で解袋し粉体圧送装置に投入する場合、粉塵が発生するという課題があった。

【 0 0 0 6 】

さらに、粉体の急結剤は、粉体圧送装置からセメントコンクリートへ圧入する場所までの距離が長距離になると、材料の定量精度が液体急結剤と比較すると劣り、均一な吹付け材料とする場合には圧送距離を短くしなければならず、施工システムの制約を受けるという課題があった。

【 0 0 0 7 】

10

20

30

40

50

近年では、粉塵量が少なく、弱アルカリ性～酸性で、人体への影響が従来の急結剤と比較して少ない、また、計量に定量性があり、取扱いが容易である液体急結剤が必要とされてきた。

【0008】

液体急結剤の一例として、硫酸アルミニウムやアルカノールアミンを主成分とするものが知られている(特開平10-087358号公報)。

しかしながら、この液体急結剤は凝結性状に問題があり、トンネル坑内で厚吹きした場合には剥落する場合があるという課題があった。

【0009】

本発明者は、前記課題を解消すべく種々検討した結果、特定の液体急結剤を使用することによって、アルカリ性が低減でき、吹付け時の粉塵量が低減でき、吹付け時の付着性を向上させてリバウンド率を低減することができるとの知見を得て本発明を完成するに至った。

【0010】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、セメントコンクリート100部と下記を特徴とする液体急結剤3～15部(固形分換算)を含有することを特徴とする吹付け材料であり、

(1) イオウ成分が SO_3 換算で100部、アルミニウム成分が Al_2O_3 換算で25～110部、フッ素成分が元素換算で10～50部、ケイ酸塩がSi換算で5～35部、4A族元素の化合物が酸化物 MO_2 換算で5～50部含有すること。

(2) SO_3 換算のイオウ成分、 Al_2O_3 換算のアルミニウム成分、元素換算のフッ素成分、及びSi換算のケイ酸塩の合計が、液体急結剤100部中、10～60部であること。

さらに、液体急結剤が下記を特徴とする該吹付け材料であり、

(3) 硫酸アルミニウムを含有すること。

(4) 沈降性シリカを含有すること。

(5) 水酸化アルミニウムを含有すること。

(6) フッ素成分がフッ化カルシウムであること。

さらに、液体急結剤が下記を特徴とする該吹付け材料であり、

(7) SO_3 換算のイオウ100部に対して、窒素化合物を窒素元素換算で0.5～30部含有すること。

(8) 窒素化合物がアルカノールアミンであること。

さらに、液体急結剤が下記を特徴とする該吹付け材料であり、

(9) SO_3 換算のイオウ100部に対して、アルカリ金属化合物が酸化物 M_2O 換算で2～40部含有すること。

さらに、液体急結剤が下記を特徴とする該吹付け材料であり、

(10) 炭酸カリウムを含有すること。

セメントコンクリートの水の量が、水/セメント比(W/C)で、35～70%であることを特徴とする該吹付け材料であり、

吹付け材料を垂直壁に吹付けたときに、ダレがまったく認められないことを特徴とする該吹付け材料であり、

該吹付け材料を吹付けることを特徴とする吹付け工法であり、

該吹付け材料を垂直な吹付け面に吹付けることを特徴とする吹付け工法である。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明で使用する急結剤用組成物(以下、本急結剤組成物という)は、イオウ、アルミニウム、及びフッ素の3元素を元素成分として含有してなり、ケイ酸塩を含有する急結剤用組成物である。

本発明においては、イオウやアルミニウムの元素、イオウ、アルミニウム、及びフッ素の

10

20

30

40

50

3 元素を含有する化合物、並びに、ケイ酸塩を含有することが重要であり、化学構造等の相違、その相違による異性体、結晶質や非晶質、結晶水の有無や結晶水数、結晶構造の違いによる多形、微量元素による固溶、及び格子欠陥等に限定されるものではない。

【 0 0 1 3 】

本発明のイオウを元素成分とするものは特に限定されるものではないが、硫黄や硫黄華のような元素状態のイオウの他に、硫化物、硫酸又はその塩、亜硫酸又はその塩、チオ硫酸又はその塩、及び有機イオウ化合物等のイオウ化合物が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

硫化物としては、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化鉄、及び五硫化リンなどが挙げられる。

10

【 0 0 1 5 】

硫酸塩としては、アンモニウム明礬、ナトリウム明礬、及びカリ明礬等の明礬類、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マンガン、硫酸アルミニウム、並びに、硫酸アニリンなどが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、及び亜硫酸水素ナトリウムなどが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

チオ硫酸塩としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、及びチオ硫酸バリウムなどが挙げられる。

20

【 0 0 1 8 】

本発明では、これらのイオウ化合物の一種又は二種以上が使用可能であるが、これらのうち、水への溶解性が高く、製造コストが安く、かつ、凝結性状が優れる面から、硫酸又はその塩がより好ましく、硫酸塩のうち、アルミニウムやアルカリ金属を含有する明礬類が最も好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明のアルミニウムを元素成分とするものは特に限定されるものではないが、明礬類に代表されるアルミニウムの硫酸塩、アルミニウムのアルミン酸塩、その他の無機アルミニウム化合物、有機アルミニウム化合物、及びアルミニウム錯体等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

アルミニウムの硫酸塩としては、アンモニウム明礬、ナトリウム明礬、及びカリウム明礬等の明礬類、ヒドロキシ硫酸アルミニウム、並びに、硫酸アルミニウムなどが挙げられる。

30

【 0 0 2 1 】

アルミン酸塩としては、アルミン酸リチウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、及びアルミン酸マグネシウムなどが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

その他の無機アルミニウム化合物としては、ボーキサイト、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、リン酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、フッ化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、アルミノ-シリカゲル、ケイ酸アルミニウム、炭酸水酸化アルミニウム、及び合成ヒドロタルサイトなどがある。

40

【 0 0 2 3 】

有機アルミニウム化合物としては、ステアリン酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、及びギ酸アルミニウムなどが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

これらのアルミニウム化合物のうちの一種又は二種以上が使用可能である。
本発明では、イオウの元素成分ともなる硫酸塩が好ましく、また、凝結性状が優れる面から各種明礬がより好ましい。

【 0 0 2 5 】

また、フッ素を元素成分とするものとしては、溶剤又は水に、溶解又は分散する化合物で

50

あれば特に限定されるものではなく、フッ化塩、ケイフッ化塩、フッ化ホウ素塩、及び有機フッ素化合物等が挙げられる。

【0026】

フッ化塩として、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウム、及びクリオライトなどが挙げられる。

クリオライトは天然物又は合成したものいずれも使用可能である。

【0027】

ケイフッ化塩として、ケイフッ化アンモニウム、ケイフッ化ナトリウム、ケイフッ化カリウム、及びケイフッ化マグネシウムなどが挙げられる。

【0028】

フッ化ホウ素塩として、フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素モノエチルアミンコンプレックス、三フッ化ホウ素酢酸コンプレックス、及び三フッ化ホウ素トリエタノールアミン、ホウフッ化アンモニウム、ホウフッ化ナトリウム、ホウフッ化カリウム、及びホウフッ化第一鉄等が挙げられる。

【0029】

これらフッ素化合物のうちの一種又は二種以上が使用可能である。

本発明では、安全性が高く、製造コストが安く、かつ、凝結性状が優れる点から、フッ化塩やケイフッ化塩が好ましい。

【0030】

本発明では、長期強度発現性を向上させる面から、ケイ酸塩を使用する。

本発明で使用するケイ酸塩としては、シリカや、アルカリ金属ケイ酸塩、アルカリ金属メタケイ酸塩、アルカリ土類金属ケイ酸塩、及びアルカリ土類金属メタケイ酸塩等の(メタ)ケイ酸アルカリ塩等が挙げられる。

【0031】

シリカとしては特に限定されるものではないが、鉱物、砂、及び粘土等として天然に産出するシリカ類、シリカフュームやフライアッシュなどの産業副産物、並びに、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、及び沈降性シリカなどのゲルタイプシリカなどが挙げられ、これらのうちの一種又は二種以上が使用可能である。

【0032】

本発明で使用する(メタ)ケイ酸アルカリ塩としては特に限定されるものではないが、(メタ)ケイ酸リチウム、(メタ)ケイ酸ナトリウム、(メタ)ケイ酸カリウム、(メタ)ケイ酸マグネシウム、(メタ)ケイ酸カルシウム、及びケイ酸アルミニウムなどが挙げられ、これらのうちの一種又は二種以上が使用可能である。

【0033】

本発明で使用する窒素化合物としては、溶剤又は水に、溶解又は分散すれば特に限定されるものではなく、アンモニア又はその塩、亜硝酸塩、及びシアナミド類の無機化合物や、アミン化合物、イミン化合物、イミド化合物、アミド化合物、ラクチム化合物、ニトリル化合物、スルタム化合物、アクリル化合物、窒素を含む複素環状化合物、及び窒素を含む樹脂等の有機窒素化合物等が挙げられる。

【0034】

アンモニウム塩としては、アンモニア水、水酸化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウム鉄、過硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、ベンジルアンモニウム、臭化アンモニウム、塩化臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、塩素酸アンモニウム、過マンガン酸アンモニウム、チオシアン酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、酢酸ジルコニウムアンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸1水素アンモニウム、リン酸マグネシウムアンモニウム、フッ化アンモニウム、重フッ化アンモニウム、ケイフッ化アンモニウム、一般式 R_4NX (Rはアルキル基、アリル基等、XはCl、Br、I、 NO_3 、及び SO_4 などの酸基)で表わされる第4級アンモニウム塩類、アンモニウム明礬、チオシアン酸アンモニウム、硫化アンモニウム、ホウ酸アンモニウム、ホウフッ化アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、

10

20

30

40

50

シュウ酸アンモニウム、クエン酸ニアンモニウム、クエン酸鉄アンモニウム、テトラエチルアンモニウム、ホサミンアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、アジピン酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、尿酸アンモニウム、チオグリコール酸アンモニウム、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、及びニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩又はその誘導体類等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

亜硝酸塩としては、亜硝酸アンモニウム、亜硝酸リチウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、及び亜硝酸カルシウムなどが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

シアナミド類としては、カルシウムシアナミド(石灰窒素)等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

アミン化合物としては、化学式が NR_3 の化学式又は NR_4OH の化学式をもつ化合物が挙げられる。ここで、Rは、水素、又は炭素数が1個以上のアルキル基、アルコキシル基、及びフェニル基又はその誘導体等であり、窒素と1個の共有結合を形成しうる官能基であればよい。

具体的には、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、及びジイソプロピルアミンなどの脂肪族アミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、及びトリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、N,N-ジエ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-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、及びN-メチルエタノールアミンなどのアミノアルコール、塩酸メチルアミン、塩酸エチルアミン、塩酸-n-プロピルアミン、及び塩酸-n-ブチルアミンなどのアミン塩酸塩、アリルアミン類、並びに、ジアリルアミン類又はそれらの誘導体等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

イミン化合物としては、ヘキサン-1-イミン、プロパン-2-イミン、メタンジイミン、N-メチルエタンイミン、及びN,N'-ジシクロヘキシルメタンジイミン又はそれらの誘導体等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

イミド化合物としては、フタルイミド、シクロヘキサ-3-エン-1,2-ジカルボキシミド、スクシンイミド、グルタルイミド、及びマレイミド又はそれらの誘導体等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

アミド化合物としては、アセトアミド、ヘキサナアミド、オクタンジアミド、シクロヘキサカルボキサイド、ベンゼンスルホンアミド、メタンサルフィンアミド、エタンジアミド、ブタンジアミド、チオアミド、チオアセトアミド、ヘキサンジオアミド、チオベンズアミド、メタンチオスルホナミド、尿素、チオ尿素、グアニル尿素塩、グアニルチオ尿素、ジアリニル尿素、N,N'-ジフェニルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、二酸化チオ尿素、アセトイミドアミド、ベンズイミドアミド、N-メチルアセトアミド、ベンズアニリド、シクロヘキサカルボキサニリド、2,4'-ジクロロアセトアニリド、アセトヒドロキサム酸、N-ヒドロキシシクロヘキサカルボキサミド、ビス(シクロヘキサカルボニル)アザン、N-シクロペンチルジアセトアミド、N-アセチル-N-(3-クロロプロパノイル)ベンズアミド、スクシンアミド酸、3-プロモフタルアミド酸、2'-メトキシスクシンアニリド酸、ペンタノ-4-ラクタム、及びヘキサノ-6-ラクタム又はそれらの誘導体等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

ラクチム化合物としては、ペンタ-2-エノ-5-ラクチム又はその誘導体等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

ニトリル化合物としては、ベンゾニトリル、アセトニトリル、ジクロロエタンニトリル、フェニルアセトニトリル、2-クロロプロパンニトリル、スクシノニトリル、及びオクタ-6-エン-2-インニトリル又はその誘導体等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

スルタム化合物としては、ブタン-1,4-スルタムやナフタレン-1,8-スルタム又はそれらの誘導体等が挙げられる。

【0044】

アクリル化合物としては、アクリルアミドや2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はそれらの誘導体等が挙げられる。

【0045】

窒素を含む複素環状化合物としては、ピリジン、2-クロロピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2,5-ジメチルピペラジン、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、テトラゾール類、トリアクリルホルマノール、トリアリルイソシアヌレート、トリエチレンジアミン、ピコリン酸、ヒダントイン、ケリダム酸、シアノピラジン、コハク酸イミド、2,4,6-コリジン、シトラジン酸、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4-アミノピリジン、ビピリジン、ピペラジン、ピペリジン、ピラジン、ピリジン、ピロリジン、1,10-フェナントロリン、ベンゾグアナミン、硫酸グアナゾール、ルチジン類、メラミン、アセトグアナミン、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、イソキノリン、イソシアヌル酸、イソニコチン酸、3-カルバモイル-ピラジンカルボン酸、キナルジン、キノリン、塩化シアヌル、フェナンスロリン、イミダゾール、トリアジン、ポルフィリン、及びフタロシアニン又はそれらの誘導体等が挙げられる。

【0046】

その他の有機窒素化合物としては、イミニウムやジアゾニウムなどの化合物等が挙げられる。

【0047】

本発明では上記窒素化合物のうち一種又は二種以上を使用することができ、アンモニウム塩又は有機窒素化合物が好ましく、アミド類、アミン類、又は窒素を含む複素環状化合物がより好ましい。

【0048】

本発明で使用するアルカリ金属化合物としては特に限定されるものではなく、リチウム、ナトリウム、及びカリウムなどを含む水溶性の化合物であればよく、イオウ、アルミニウム、及びフッ素を含有した、例えば、フッ化物、ケイ酸塩、ケイフッ化塩、及び明礬の他に、アルカリ金属を含有する酸化物、塩化物、水酸化物、硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、リン酸1水素塩、リン酸2水素塩、ケイ酸塩、アルミン酸塩、硫酸塩、チオ硫酸塩、硫化塩、炭酸塩、重炭酸塩、シュウ酸塩、及びホウ酸塩等の化合物が使用可能であり、これら化合物のうち一種又は二種以上が使用可能である。このうち、入手が容易であるリチウム、ナトリウム、又はカリウムの化合物が好ましい。

【0049】

本発明では、吹付け時の付着性を向上させてリバウンドを抑制する面から、4A族元素の化合物を添加することは好ましい。

4A族元素の化合物(以下、4A族物という)の種類は特に限定されるものではないが、チタニウム、ジルコニウム、及びハフニウムの4A族元素化合物のうち水溶性のものが挙げられる。

【0050】

チタニウム化合物の具体例としては、硫酸チタニウム、硫酸チタニル、塩化チタニウム、水酸化チタニウム、炭酸チタニウム、及びフッ化チタニウムなどが挙げられる。

【0051】

ジルコニウム化合物の具体例としては、硫酸ジルコニウム、硫酸ジルコニル、塩化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、ヨウ化ジルコニウム、二塩化酸化ジルコニウム、及びホウ酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0052】

ハフニウム化合物としては、二塩化酸化ハフニウムやフッ化ハフニウムなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0053】

これらの水溶性の4A族物のうちの一種又は二種以上が使用可能である。

また、4A族化合物であり、水と反応する化合物であっても、反応後に、溶液、高分子ゲル、又はコロイドなどの形態で水中に均一分散するものであれば、4A族物として使用可能である。

一方、4A族元素化合物であっても、二酸化チタニウム、二酸化ジルコニウム、及び二酸化ハフニウムなどの酸化物、並びに、炭化チタニウムや炭化ジルコニウムなどの炭化物等の水溶性でない化合物では、混合後に、本発明の液体急結剤中又は吹付け材料中に均一に溶解又は分散しないため、優れた凝結性状は得られない場合がある。

【0054】

本発明で使用する急結剤用組成物(以下、本組成物という)は、イオウ、アルミニウム、及びフッ素の3元素を元素成分として含有してなり、ケイ酸塩を含有する急結剤用組成物である。

本発明では、硫黄、水酸化アルミニウム、及びフッ化ナトリウムのように、イオウ、アルミニウム、及びフッ素の3元素を一種含有する化合物はもちろんのこと、フッ化アルミニウムなどのように、イオウ、アルミニウム、及びフッ素の3元素の成分のうち、二種以上を含有する化合物を使用することも可能である。

【0055】

本組成物中のイオウ、アルミニウム、及びフッ素の3元素の成分と、ケイ酸塩の配合割合は、凝結性状、強度発現性、液の粘性、あるいは懸濁性等から、 SO_3 換算のイオウ成分100部に対して、アルミニウム成分が Al_2O_3 換算で25~110部、フッ素成分が元素換算で10~50部、及びケイ酸塩がSi換算で5~35部であることが好ましく、アルミニウム成分が Al_2O_3 換算で40~80部、フッ素成分が元素換算で20~40部、及びケイ酸塩がSi換算で10~20部であることがより好ましい。この範囲外では、急結性が得られない場合や、液体急結剤の粘性が高くなり、圧送性が悪くなる場合がある。

【0056】

さらに、本組成物では、 SO_3 換算のイオウ100部に対して、窒素化合物は窒素元素換算で0.5~30部、アルカリ金属化合物は酸化物 M_2O 換算で2~40部、及び4A族物を酸化物 MO_2 換算で5~50部含有することが好ましい。この範囲外ではより高い急結性が得られない場合や、液体急結剤の粘性が高くなり、圧送性が悪くなる場合がある。

【0057】

また、本組成物は粉末状態でセメントコンクリートに添加することも可能であるが、本組成物を溶剤に溶解又は分散させて本発明の液体急結剤(以下、本急結剤という)とし、現場にてセメントコンクリートと混合して用いることが好ましい。

【0058】

本急結剤は、懸濁液も含むものであり、懸濁液中の懸濁粒子のサイズは特に限定されるものではないが、懸濁粒子の分散性から、平均粒子サイズが $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

また、本急結剤は、人体への影響が少ない弱アルカリ性~酸性であることが好ましい。

【0059】

溶剤としては水の他に、メタノール、エタノール、及びイソプロピルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコールなどのグリコール類、アセトンやメチルエチルケトンなどのケトン類、1,4-ジオキサンやテトラヒドロフランなどのエーテル類、トルエンやキシレンなどの芳香族溶剤、並びに、プロピレンカーバイドなどの各種有機溶剤を一種又は二種以上使用することが可能である。

これら溶剤のうち、アルコール類、グリコール類、ケトン類、エーテル類、及び水のように、水と任意の割合で溶解可能な溶剤を一種又は二種以上用いることが好ましい。

【0060】

本組成物を溶剤中に、溶解又は分散し、本急結剤とする方法は特に限定されるものではなく、それぞれの材料を同時に混合しても良いし、あらかじめその一部、あるいは全部を混

10

20

30

40

50

合しておいても差し支えない。

混合装置としては、既存のいかなる装置も使用可能であり、例えば、傾胴ミキサ、オムニミキサ、ヘンシェルミキサ、V型ミキサ、ナウターミキサ、及びボールミルなどが挙げられる。

また、本組成物を溶剤中に、溶解又は分散処理後、さらに、超音波ホモジナイザーなどを用いて分散処理を行うことも可能である。

【0061】

本液体急結剤の調製温度は特に限定されるものではなく、溶剤の融点から沸点の間であって、各成分が蒸発する温度以下で、かつ、各成分の熱分解温度未満であればよい。

【0062】

SO₃換算のイオウ成分、Al₂O₃換算のアルミニウム成分、元素換算のフッ素成分、及びSi換算のケイ酸塩の合計は、本急結剤100部中、10～60部であることが好ましく、25～40部であることがより好ましい。10部未満では優れた凝結性状が得られない場合があり、60部を超えると液の粘性が高くなりポンプでの圧送性が悪くなる場合がある。

【0063】

本急結剤の使用量は、セメント100部に対して、固形分換算で3～15部が好ましく、5～12部がより好ましい。3部未満では優れた凝結性状が発揮されない場合があり、15部を超えると長期強度発現性が悪くなる場合がある。

【0064】

セメントは特に限定されるものではなく、普通、早強、超早強、中庸熟、及び低熟等の各種ポルトランドセメント、これらポルトランドセメントに高炉スラグ、フライアッシュ、及び石灰石微粉末を混合した各種混合セメントのいずれも使用可能であり、入手の容易さからポルトランドセメントが好ましく、普通ポルトランドセメントが最も好ましい。

【0065】

本発明において、セメントコンクリートの水の量は、水/セメント比(W/C)で、35～70%が好ましい。35%未満では水分が不足して混練できない場合があり、70%を超えるといわゆる「シャブコン」となり、十分な強度が発現できない場合がある。

なお、本発明で使用するセメントコンクリートのスランプフローなどは特に限定されるものではない。

【0066】

本発明では、硬化体の耐衝撃性や弾性の向上させる目的で繊維を使用することが好ましい。

繊維としては、無機質や有機質いずれも使用可能である。

無機質の繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、ロックウール、石綿、セラミック繊維、及び金属繊維等が挙げられ、有機質の繊維としては、ビニロン繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリアクリル繊維、セルロース繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリアミド繊維、パルプ、麻、木毛、及び木片等が挙げられる。そのうち、経済性の面で、金属繊維やビニロン繊維が好ましい。

繊維の長さは、圧送性や混合性等の面で、50mm以下が好ましく、5～30mmがより好ましい。5mm未満では強度への寄与が小さく、30mmを超えると吹付け時に圧送管内で詰まる場合がある。

なお、繊維の太さやアスペクト比は特に限定されるものではない。

【0067】

本発明では、さらに、pH調整剤、分散剤、安定化剤、防凍剤、AE剤、減水剤、AE減水剤、凝結遅延剤、増粘剤、及び微粉等の添加剤を本発明の目的を実質的に阻害しない範囲で併用することが可能である。

【0068】

本発明の法面やトンネルへの吹付け工法としては、一般的に行われている乾式吹付け工法、湿式吹付け工法のいずれの吹付け工法も可能であり、粉塵の発生量が少ない湿式吹付け工法が好ましい。

10

20

30

40

50

【0069】

本急結剤をセメントコンクリートと混合し、本発明の吹付け材料(以下、本吹付け材という)とする方法としては、例えば、分岐管等を用いて吹付け直前に混合することが好ましい。具体的には、圧送されてきたセメントコンクリートに本急結剤を添加し、本吹付け材料が吐出されるまでの時間を10秒以内にすることが好ましく、2秒以内がより好ましい。

【0070】

また、本吹付け材料を地山の法面に、直接又は鉄筋類を配筋した個所に吹付けることも可能である。

ここで、鉄筋類とは、金網や鉄筋等からなるもので、これらを組合わせて壁面に固定してフレーム骨格を形成し、該フレームに本吹付け材料を吹付け、鉄筋類含有セメントコンクリートフレームとする。

10

【0071】

【実施例】

以下、実験例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。

【0072】

実験例 1

セメント/細骨材比 1/2.5、水/セメント比 45%の配合で、減水剤を使用してスランプ値 18cm程度に調整したモルタルを調製した。

一方、表 1 に示す材料を、表 1 記載のイオウ成分、アルミニウム成分、フッ素成分、及びケイ酸塩になるよう計算して混合して調製した本組成物50部と水50部をボールミルで混合し、80 で3時間攪拌し、本急結剤を調製した。

20

調製したモルタル中のセメント100部に対して、本急結剤10部を混合して型枠内へ詰め込み、プロクター貫入抵抗を測定して凝結性状を評価した。試験環境温度は20 である。結果を表 1 に併記する。

【0073】

<使用材料>

- 材料 A : アルミニウム成分、水酸化アルミニウム、試薬 1 級
- 材料 B : イオウ成分、アルミニウム成分、硫酸アルミニウム 8 水塩、試薬 1 級
- 材料 C : イオウ成分、アルミニウム成分、アルカリ金属化合物、カリ明礬、試薬 1 級
- 材料 D : イオウ成分、硫酸、濃度95%以上、市販品
- 材料 E : フッ素成分、アルカリ金属化合物、フッ化カリウム、市販品
- 材料 F : フッ素成分、フッ化カルシウム、市販品
- 材料 G : アルミニウム成分、アルカリ金属化合物、フッ素成分、クリオライト、市販品
- 材料 H : ケイ酸塩、アルカリ金属化合物、メタケイ酸リチウム、試薬 1 級
- 材料 I : ケイ酸塩、沈降性シリカ、市販品、平均粒径 2 μ m
- 水 : 水道水
- セメント : 普通ポルトランドセメント、電気化学工業(株)製、比重3.16
- 細骨材 : 新潟県姫川産砂、比重2.62、粗粒率2.86
- 減水剤 : ポリカルボン酸系高性能 A E 減水剤、市販品

30

40

【0074】

<測定方法>

貫入抵抗値：プロクター貫入抵抗値、ASTM C 403「貫入抵抗によるコンクリートの凝結時間試験方法」に準拠。モルタルと本急結剤を混合後 1 分、3 分、及び10分の凝結性状を評価

ポンプ圧送性：直径4部、長さ 5 m のホース中に本急結剤を満たし、72時間放置後、圧送圧力0.5MPaにて圧送がスムーズにできたものを、圧送可能であったが脈流発生等により圧送が不安定であったものを、圧送が困難なものを×とした。

【0075】

【表 1】

50

実験 No.	イオウ 成分	アルミ ニウム 成分	フッ 素 成分	ケイ 酸塩	材 料	貫入抵抗値			ポン プ圧 送性	備 考
						1 分	3 分	10分		
1- 1	0	60	30	15	A, F, I	0.8	1.4	2.0	×	比較例
1- 2	100	0	30	15	D, F, I	0.0	0.3	2.2	×	比較例
1- 3	100	20	30	15	B, D, F, I	0.5	2.2	8.1	○	参考例
1- 4	100	25	30	15	B, D, F, I	0.8	3.1	11.2	○	参考例
1- 5	100	40	30	15	A, B, F, I	1.3	4.2	11.9	○	参考例
1- 6	100	60	30	15	A, B, F, I	2.0	6.4	13.4	○	参考例
1- 7	100	80	30	15	A, B, F, I	2.1	6.7	13.9	○	参考例
1- 8	100	110	30	15	A, B, F, I	2.2	7.3	15.1	○	参考例
1- 9	100	120	30	15	A, B, F, I	2.1	7.5	15.3	△	参考例
1-10	100	60	0	15	A, B, I	0.8	2.8	3.1	×	比較例
1-11	100	60	5	15	A, B, F, I	0.3	2.4	7.9	○	参考例
1-12	100	60	10	15	A, B, F, I	1.1	3.9	10.6	○	参考例
1-13	100	60	20	15	A, B, F, I	1.5	4.8	11.5	○	参考例
1-14	100	60	40	15	A, B, F, I	1.9	5.6	13.1	○	参考例
1-15	100	60	50	15	A, B, F, I	2.0	7.8	14.8	○	参考例
1-16	100	60	60	15	A, B, F, I	2.2	8.3	13.1	△	参考例
1-17	100	60	30	0	A, B, F	1.7	5.2	9.5	×	比較例
1-18	100	60	30	3	A, B, F, I	1.9	5.5	9.8	○	参考例
1-19	100	60	30	5	A, B, F, I	2.0	5.6	12.0	○	参考例
1-20	100	60	30	10	A, B, F, I	2.0	6.1	12.7	○	参考例
1-21	100	60	30	20	A, B, F, I	2.1	6.6	13.2	○	参考例
1-22	100	60	30	35	A, B, E, I	2.2	7.0	13.4	○	参考例
1-23	100	60	30	40	A, B, F, I	2.0	7.2	13.8	△	参考例

イオウ成分は SO_3 換算の、アルミニウム成分は Al_2O_3 換算の、フッ素成分は元素換算の、及びケイ酸塩は SiO_2 換算の(部)、貫入抵抗値は(N/mm^2)

【 0 0 7 6 】

実験例 2

SO_3 換算のイオウ成分100部に対して、アルミニウム成分を Al_2O_3 換算で60部、フッ素成分を元素換算で30部、ケイ酸塩をSi換算で15部、及び表 2 に示す材料を配合したこと以外は実験例 1 と同様に行った。結果を表 2 に併記する。

【 0 0 7 7 】

< 使用材料 >

材料 J : 窒素化合物、モノエタノールアミン(M E A)、試薬 1 級
 材料 K : 窒素化合物、ジエタノールアミン(D E A)、試薬 1 級
 材料 L : 窒素化合物、トリエタノールアミン(T E A)、試薬 1 級
 材料 M : アルカリ金属化合物、炭酸リチウム、試薬 1 級
 材料 N : アルカリ金属化合物、炭酸ナトリウム、試薬 1 級
 材料 O : アルカリ金属化合物、炭酸カリウム、試薬 1 級

【 0 0 7 8 】

【表 2】

実験 No.	窒素 化合 物	アルカ リ金属 化合物	材 料	貫入抵抗値			備 考
				1 分	3 分	10分	
2- 1	10	0	A, B, F, I, J	1. 7	5. 3	14. 6	参考例
2- 2	10	0	A, B, F, I, K	2. 0	5. 9	15. 4	参考例
2- 3	10	0	A, B, F, I, L	2. 0	7. 0	15. 7	参考例
2- 4	0. 5	0	A, B, F, I, L	1. 6	4. 9	13. 3	参考例
2- 5	1. 0	0	A, B, F, I, L	1. 6	5. 2	14. 4	参考例
2- 6	30	0	A, B, F, I, L	2. 1	7. 2	17. 3	参考例
2- 7	10	15	A, B, F, I, L, M	3. 4	9. 8	21. 3	参考例
2- 8	10	15	A, B, F, I, L, N	3. 1	9. 0	20. 2	参考例
2- 9	10	15	A, B, F, I, L, O	3. 6	10. 1	22. 1	参考例
2-10	10	15	A, B, C, F, I, L	3. 2	9. 6	21. 5	参考例
2-11	10	15	A, B, E, F, I, I	3. 0	9. 1	20. 8	参考例
2-12	10	15	A, B, F, G, I, L	3. 3	9. 5	21. 1	参考例
2-13	10	15	A, B, F, H, I, L	3. 0	8. 9	19. 9	参考例
2-14	10	2	A, B, F, I, L, O	2. 6	7. 7	17. 5	参考例
2-15	10	10	A, B, F, I, L, O	3. 2	8. 6	20. 4	参考例
2-16	10	30	A, B, F, I, L, O	4. 1	11. 6	26. 8	参考例
2-17	10	40	A, B, F, I, L, O	4. 4	12. 3	28. 3	参考例

窒素化合物とアルカリ金属化合物は SO_3 換算のイオウ成分100部に対する(部)、窒素化合物は元素換算、アルカリ金属化合物は M_2O 換算

【 0 0 7 9 】

実験例 3

材料 A、材料 B、材料 F、材料 I、材料 L、及び材料 O を用いて、 SO_3 換算のイオウ成分100部に対して、アルミニウム成分が Al_2O_3 換算で60部、フッ素成分が元素換算で30部、ケイ酸塩15部、窒素化合物が元素換算で10部、及びアルカリ金属化合物15部からなる本急結剤を、表 3 に示すとおり使用したこと以外は、実験例 1 と同様に行った。結果を表 3 に併記する。

【 0 0 8 0 】

【表 3】

実験 No.	本急 結 剤	貫入抵抗値			備 考
		1 分	3 分	10分	
3- 1	0	0.0	0.0	0.0	比較例
3- 2	3	1.4	5.9	10.4	<u>参考例</u>
3- 3	5	1.6	6.4	12.3	<u>参考例</u>
2- 9	10	3.6	10.1	22.1	<u>参考例</u>
3- 4	12	3.8	12.1	23.3	<u>参考例</u>
3- 5	15	3.1	9.2	21.3	<u>参考例</u>

急結剤はセメント100部に対する
固形分換算の(部)

【 0 0 8 1 】

実験例 4

単位セメント量480kg/m³、水/セメント比 = 47%、及び細骨材率 = 70%で、スランプが20cm程度になるように減水剤の使用量を調整し、コンクリートを調製した。

調製したコンクリートを、アリバー社製コンクリート圧送機アリバー280型により 4 m³/hr の圧送速度、0.4MPaの圧送圧力で空気圧送した。

一方、セメント100部に対して、表 4 に示す種類の液体急結剤10部をポンプで圧送し、吐出口より手前 1 m に取付けた分岐管から圧送空気とともにコンクリートに圧入、混合し、環境温度10℃にて吹付けを行った。

吹付け面は垂直壁であり、吹付け材料の付着性状を確認した。結果を表 4 に併記する。

【 0 0 8 2 】

< 使用材料 >

材料 P : 4 A 族化合物、硫酸チタニル、試薬 1 級

材料 Q : 4 A 族化合物、硫酸ジルコニウム、試薬 1 級

粗骨材 : 新潟県姫川産砂利、比重2.63

【 0 0 8 3 】

< 測定方法 >

付着性状 : 吹付け直後の吹付け材料の状態を目視にて確認した。吹付け材料が使用不能の場合は×、流動性がありダレが認められる場合は△、ダレがあるが実用上差し支えない程度である場合は○、ダレがまったく認められない場合は

【 0 0 8 4 】

【表 4】

実験 No.	イオ ウ成 分	アル ミ ニウ ム成 分	フッ 素成 分	ケイ 酸塩	窒素 化合 物	アル カリ 金属 化合 物	4 A 族 化合 物	材 料	付着 性状	考 備
1- 6	100	60	30	15	0	0	— 0	A, B, F, I	△	参考例
4- 1	100	60	30	15	0	0	P 20	A, B, F, I, P	◎	実施例
2- 3	100	60	30	15	10	0	— 0	A, B, F, I, L	△	参考例
4- 2	100	60	30	15	10	0	P 20	A, B, F, I, L, P	◎	実施例
2- 9	100	60	30	15	10	15	— 0	A, B, F, I, L, O	○	参考例
4- 3	100	60	30	15	10	15	P 20	A, B, F, I, L, O, P	◎	実施例
4- 4	100	60	30	15	10	15	Q 20	A, B, F, I, L, O, Q	◎	実施例
4- 5	100	60	30	15	10	15	P 5	A, B, F, I, L, O, P	◎	実施例
4- 6	100	60	30	15	10	15	P 40	A, B, F, I, L, O, P	◎	実施例
4- 7	100	60	30	15	10	15	P 50	A, B, F, I, L, O, P	◎	実施例

イオン成分、アルミニウム成分、フッ素成分、ケイ酸塩、窒素成分、アルカリ金属化合物、及び4 A 族化合物は(部)、イオウ成分はS₀換算、アルミニウム成分はAl₂O₃換算、フッ素成分は元素換算、及びケイ酸塩はSi換算

【 0 0 8 5 】

【発明の効果】

本発明の吹付け材料を法面の地山やトンネル内の地山に吹付けることにより、凝結性状に優れた吹付け施工が可能である。

また、液体であることから、作業現場での取扱い易く、作業時に発生する粉塵量を低減できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 4 B	22/14	(2006.01)	C 0 4 B 22/12
C 0 4 B	24/12	(2006.01)	C 0 4 B 22/14 A
E 0 4 G	21/02	(2006.01)	C 0 4 B 22/14 Z
E 2 1 D	11/10	(2006.01)	C 0 4 B 24/12 A
			E 0 4 G 21/02 1 0 3 B
			E 2 1 D 11/10 D

(72)発明者 石田 積
新潟県西頸城郡青海町大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 4 6 6 5 9 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 4 9 3 5 1 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 4 7 0 4 8 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 9 4 4 7 0 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 6 1 3 9 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 1 9 5 5 3 (J P , A)
国際公開第 0 0 / 0 7 8 6 8 8 (W O , A 1)
特開平 1 0 - 0 8 7 3 5 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C04B 7/00-28/36
E04G 21/02-21/22
E21D 11/10