

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6581575号
(P6581575)

(45) 発行日 令和1年9月25日 (2019.9.25)

(24) 登録日 令和1年9月6日 (2019.9.6)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 8 C 7/12 (2006.01)
C 0 4 B 28/02 (2006.01)
C 0 4 B 24/26 (2006.01)
B 2 8 C 5/42 (2006.01)

B 2 8 C 7/12
 C 0 4 B 28/02
 C 0 4 B 24/26 E
 C 0 4 B 24/26 F
 B 2 8 C 5/42

請求項の数 11 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2016-524477 (P2016-524477)
 (86) (22) 出願日 平成26年9月30日 (2014.9.30)
 (65) 公表番号 特表2016-539022 (P2016-539022A)
 (43) 公表日 平成28年12月15日 (2016.12.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/058295
 (87) 国際公開番号 W02015/057380
 (87) 国際公開日 平成27年4月23日 (2015.4.23)
 審査請求日 平成29年9月20日 (2017.9.20)
 (31) 優先権主張番号 62/028, 518
 (32) 優先日 平成26年7月24日 (2014.7.24)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/892, 709
 (32) 優先日 平成25年10月18日 (2013.10.18)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 515150265
 ジーシービー・アプライド・テクノロジー
 ズ・インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州021
 40, ケンブリッジ, ホイットモア・アベ
 ニュー62番
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (72) 発明者 チュン, ビヨン-ワ
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州0246
 8ウオバーン・ウオバーンアベニュー86
 (72) 発明者 ハズラテイ, カテイ
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州0211
 6ボストン・ビーコンストリートナンバー
 1 179

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水和可能なコンクリートミックス中の化学流動化混和剤の早い応答時間を達成し、そして監視するためのシステム及びその方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水和可能なコンクリートミックスを含むための回転可能なミキサードラム、

回転可能なミキサードラム内に含まれる水和可能なコンクリートミックスのスランブの連続的な監視のため、そして連続的な監視に基づいて、ドラム内のコンクリートミックス中に調整された量の流動化化学混和剤を分配するため、のシステム、並びに

回転可能なミキサードラム内に含まれる水和可能なコンクリートミックス中に、システムにより分配される流動化化学混和剤：

を含んでなる、水和可能なコンクリートミックス中の化学流動化混和剤の早い応答時間を達成し、そして監視するためのシステムであって、

ここで、該混和剤は、コンクリートミックスのスランブを修正するための少なくとも1種の櫛状ポリカルボキシレートエーテルポリマーを含んでなり（一つ以上の櫛状ポリカルボキシレートエーテルポリマーは以後「PCE」と呼ばれる）、ここで、PCEは40～75%の累積吸着性係数（Ac）を有し、該係数は消費法（depletion method）によって決定され、消費法においては、PCEのサンプルが水和可能なコンクリートミックスを製造するために使用されるセメントを含む水性セメントスラリーに投入され、水性セメントスラリーが、PCE含有水性セメントスラリーの120秒の混合の後分離されて、上澄み間隙水（supernatant pore water）が得られ、該係数は式

$$A c = [(A - B) / A] \times 1 0 0$$

に従い、

A は、分離後上澄み間隙水を得る前の水性セメントスラリーに添加された P C E の総量を表し、

B は 1 2 0 秒の混合後の水性セメントスラリーからの分離で得られた上澄み間隙水に残留している P C E の量を表し、

ここで、吸着性は、2 5 で、セメント、水、および P C E を含む水性セメント状スラリーの 1 2 0 秒の混合後の水性セメントスラリーから分離された上澄み間隙水について測定され、スラリーの水 / セメント比は 0 . 4 であり、水性セメント状スラリーに投入される P C E の量はセメントに対して 0 . 0 3 ~ 0 . 5 乾燥重量 % であり、これはモルタル試験で算出され、モルタル試験における P C E 投入量は水性セメント状スラリーに 1 4 % の追加水を添加したときと同じ流動性をもたらすものであり、

10

前記スランブを監視するシステムは、連続的に監視するように、前記累積吸着性係数 (A c) を有する P C E を含む化学流動化混和剤をコンクリートの積載物中に導入することによりスランブを調整するように、そして、運搬中か、前記コンクリートミックスが流し込まれる配達現場への到着後かに、監視および調整工程を反復的に実行するようにプログラムされる、

水和可能なコンクリートミックス中の化学流動化混和剤の早い応答時間を達成し、そして監視するためのシステム。

【請求項 2】

P C E の累積吸着係数が 5 0 % ~ 6 0 % である、請求項 1 のシステム。

20

【請求項 3】

少なくとも 2 種の P C E ポリマーがコンクリートミックス中に混和される、請求項 1 のシステム。

【請求項 4】

前記 P C E ポリマーの少なくとも 1 種が 7 5 % を超える個別の吸着性係数をもつ、請求項 3 のシステム。

【請求項 5】

前記 P C E ポリマーの少なくとも 1 種が 4 0 % 未満の個別の吸着性係数をもつ、請求項 3 のシステム。

【請求項 6】

30

少なくとも 3 種の P C E ポリマーがコンクリートミックス中に混和され、そして、3 種の P C E ポリマーの少なくとも 2 種が 7 5 % を超える個別の吸着性係数をもつ、請求項 1 のシステム。

【請求項 7】

少なくとも 3 種の P C E ポリマーがコンクリートミックス中に混和され、そして、3 種の P C E ポリマーのうちの少なくとも 2 種が 4 0 % 未満の個別の吸着性係数をもつ、請求項 1 のシステム。

【請求項 8】

水和可能なコンクリートミックスを含有するための回転可能なミキサードラムを提供する工程、

40

回転可能なミキサードラム中に含有される水和可能なコンクリートミックスのスランブの連続的なモニターのため、そして連続的な監視に基づいて調整された量の流動化化学混和剤をドラム内のコンクリートミックス中に分配するためのシステムを提供する工程、および

システムにより分配される流動化化学混和剤を提供する工程、

を含んでなる、コンクリートミックス中にポリカルボキシレートエーテルポリマーの早い応答時間を達成する方法であって、

ここで、該混和剤が、コンクリートミックスのスランブを修正するための少なくとも 1 種の櫛状ポリカルボキシレートエーテルポリマーを含んでなり、(1 種以上の櫛状ポリカルボキシレートエーテルポリマーは以後「P C E」と呼ばれる)、ここで、P C E は 4 0 ~

50

75%の累積吸着性係数(Ac)を有し、該係数は消費法(depletion method)によって決定され、消費法においては、PCEのサンプルが水和可能なコンクリートミックスを製造するために使用されるセメントを含む水性セメントスラリーに投入され、共に混合され、水性セメントスラリーの120秒の連続混合の後分離により上澄み間隙水が得られ、該係数は式

$$Ac = [(A - B) / A] \times 100$$

に従い、

Aは、水性セメントスラリーに添加されるPCEの総量を表し、水性セメントスラリーはその後分離されて上澄み間隙水を与え、

Bは水性セメントスラリーからの分離で得られた上澄み間隙水に残留しているPCEの量を表し、

ここで、吸着性は、25で、セメント、水、およびPCEを含む水性セメントスラリーの120秒の連続混合後の水性セメントスラリーから分離された上澄み間隙水について測定され、ここで、スラリーの水/セメント比は0.4であり、水性セメントスラリーに投入されるPCEの量はセメントに対して0.03~0.5乾燥重量%であり、使用されるPCEの投入量はモルタル試験で算出され、モルタル試験におけるPCE投入量は水性セメントスラリーに14%の追加水を添加したときと同じ流動性をもたらすものであり、

前記スランブを監視するシステムは、連続的に監視するように、前記累積吸着性係数(Ac)を有するPCEを含む化学流動化混和剤をコンクリートの積載物中に導入することによりスランブを調整するように、そして、運搬中か、前記コンクリートミックスが流し込まれる配達現場への到着後かに、監視および調整工程を反復的に実行するようにプログラムされる、

コンクリートミックス中にポリカルボキシレートエーテルポリマーの早い応答時間を達成する方法。

【請求項9】

水和可能なコンクリートミックスを含有するコンクリートミキサードラム中に混和剤を投入する工程を更に含んでなる、請求項8の方法。

【請求項10】

回転可能なミキサードラム内に含有される水和可能なコンクリートミックスのスランブの連続的な監視のためそして、ドラム内のコンクリートミックス中への流動化化学混和剤の連続的な監視に基づいて調整された量を分配する工程のためのシステムが、油圧センサー、電気機械的センサーまたはそれらの組み合わせ物よりなる群から選択されるセンサーを含んでなる、請求項1のシステム。

【請求項11】

回転可能なミキサードラム内に含有される水和可能なコンクリートミックスのスランブの連続的な監視のためそして、ドラム内のコンクリートミックス中への流動化化学混和剤の、連続的な監視に基づいて調整された量を分配する工程のためのシステムが、油圧センサー、電気機械的センサーまたはそれらの組み合わせ物よりなる群から選択されるセンサーを含んでなる、請求項8の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コンクリートのような水和可能なセメント状配合物の製造および加工、そして、より具体的には、40%~75%の累積吸着性係数をもつポリカルボキシレートエーテルポリマーのセメント分散剤を使用し、そして、特に他の場合には配達されるコンクリートを劣化する可能性がある反復的方法で操作される時に、スランブ監視システムを、より早く、かつより効率的に操作可能にする、早い応答時間を達成するための方法およびシステム、に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

本明細書で使用される用語「応答時間」は、回転可能なミキサードラム内に湿ったコンクリートの「目標の」スランプ（流動性の所望されるレベルまたは状態）を得るために必要な混合時間または混合エネルギーを表わす。応答時間はしばしば、流動化混和剤がミキサードラム中に分配された後に、目標のスランプを得るために湿ったコンクリートに要求されるミキサードラムの回転数によって表わされる。

【 0 0 0 3 】

生コンクリートの配達トラックは、目標のスランプが達成される前に、コンクリートの積載物全体に均一に、水またはナフタレンスルホネートタイプの分散剤を混合するために、ミキサードラムを15～20回以上回転する必要がある可能性がある。ポリカルボキシレートタイプのコンクリート流動化剤（super plasticizer）は、コンクリートミックスの積載物内に完全で、均一な分散を達成する前に、コンクリートミキサードラムの50～70以上の回転数を必要とするかも知れない。この動態は、流し込み時に所望のスランプをもつコンクリートを配達する際に、多大な計画および見通しを必要とする。

【 0 0 0 4 】

コンクリート配達トラックが流し込み現場に道路上を運行している間は、ミキサードラムの毎分の最大回転数（rpm）は約4～5rpmである。トラックが停止している（駐車している）時は、積載コンクリートミキサードラムは約20～40rpmの最大速度で回転することができる。運行中およびミックスの積載物が流し込み現場に到着する前に、目標のスランプ（特定のスランプレベル）に到達することが求められる場合は、目標のスランプに到達するために十分な処理時間をもつために、建設/流し込み現場に到着する約20分以上前に、ポリカルボキシレート流動化剤をコンクリートミキサーのドラム中に導入する必要があるかも知れない。あるいはまた、ミキサートラックが建設/流し込み現場に到着したとき、トラックが駐車している間に混和剤がコンクリート内に導入されミキサードラムの速度が20～40rpmまで上げられて、理論的には数分以内に、流動化混和剤を積載物全体に均一に分散混合することができる。

【 0 0 0 5 】

しかし、最近の慣習に従うとコンクリート配達トラックは典型的には、正確なスランプ測定値が得られる前に、ミキサードラムの50～70回転以上を必要とする。積載スランプの監視システムが利用可能になる以前は、コンクリートスランプは、ミキサーから採られたミックスのサンプル上で、標準スランプコーン法を使用して測定された。仕事の現場におけるスランプコーン測定の使用は現在でも慣例である。何故なら、該産業は、自動スランプ監視システムが使用されるときであっても正確な監視および薬品投入を無効にし得る多数の変数 - 温度、水分および湿度、環境、日々変化する材料品質 - と取り組んでいるからである。

【 0 0 0 6 】

2011年、11月14日に刊行され、その共同譲り受け人に所有される特許文献1において、Goc-Maciewjeska等は、ホスフェート基を含まないポリカルボキシレートポリマー分散剤に比較して、「早いミックスインの分散性」を達成するための特定のモル比のモノエステル、ジエステルおよびトリエステル基を含む、ホスフェート含有ポリカルボキシレートポリマー分散剤を開示した（特許文献1参照）。前記のこのようなホスフェート含有ポリマーは、コンクリートミックスに対するスランプの「保持力」のみならずまた、「最初」のスランプを改善した。Goc-Maciewjeska等は、それにより「ホスフェート基を含まないポリカルボキシレートポリマーに比較して、より短時間に、コンクリートミックス全体に均一に分配されるポリマーの分散剤の能力により、時間を節約することができる」これらのポリマーのミックスの分散性は、生コンクリートの配達トラックにおいて、またはプラントのバッチ処理において「特に有用」であろうと考えた（特許文献1の2段、II.23～29参照）。

【 0 0 0 7 】

G o c - M a c i e w j e s k a等は、この「比較的早いミックスの分散性が、そこでコンクリートのスランプが回転ドラムのミキサー内で監視され、そしてレオロジー修正剤（例えば、水の減少剤（*reducer*）またはコンクリート流動化剤のような化学的混和剤）をミックス中に添加することにより調整される自動ミキサーシステムにおいて極めて有用であると考えられる」、と説明した（特許文献1の段落2、30～35行参照）。彼らは更に、混和剤の添加およびコンクリートの混合後に、エネルギー曲線が時間とともに平坦になり、それにより投入物がミックス内に均一に分散されたことを示すまで、ミキサーを回転するのに要するエネルギーが監視されると、説明した。彼らは、特定のホスフェート含有ポリマーが、このようなホスフェート基を含有しないポリカルボキシレートポリマーに比較して、コンクリートミックス中に、より早く分散し、それにより、自動ス

10

【0008】

自動システム、即ち、エネルギー曲線が時間とともに平坦になる（それにより混和剤投入物がミックス中に分散したことが示される）まで回転可能なミキサードラムが回転するのに要するエネルギーを測定する自動システム中では、ポリカルボキシレート流動化ポリマーの早い応答（「ミックスイン（*mix-in*）」分散性）が必要である。何故なら、投入および監視が反復的に実施されるので、コンクリート中に流動化混和剤を投入するための理論的ミックスイン時間が延びるからである。第1の混和剤投入物がコンクリート中に分配され、そしてスランプが自動システムにより継続的に（すなわち、多数のミキサードラムの回転につき）監視され、そして次にスランプのデータの読み取り値をプロセッサでアクセス可能なメモリー内に保存された前以て記録されたデータと比較し、そして次に流動化混和剤の一つ以上のその後の投入物が、コンクリート中に分配され、そこで実際のスランプレベルと目標のスランプレベル間の食い違いがシステムにより感知され、そして次に、目標のスランプが達成されるまで、コンクリートの積載物を再度、更なるドラムの回転について監視する。十分な食い違いが継続して存在する場合は、その方法を1回以上反復することができる。このような自動スランプ監視システムは例えば、参照により本明細書に引用されたこととされる、特許文献2および3（*Verifi, LLC*）に開示されている（特許文献2、3参照）。

20

【0009】

本発明まで、「応答時間」は櫛状ポリカルボキシレートエーテル（「*PCE*」）のセメント分散剤の主要な、または望ましくすらある特性（*attribute*）として重大な考慮に値すると認められては来なかった。

30

【0010】

従って、40%～75%の累積吸着性係数をもつ1種以上のポリカルボキシレートエーテルポリマーのセメント分散剤を使用して早い応答時間を達成し、それによりスランプ監視システムを、より早く、かつ、より効率的に作動させるための方法およびシステムを提供することが本発明の目的である。自動化スランプ監視システムは、ドラムを回転するのに必要なエネルギーを採取してこれをスランプ読み取りに翻訳するためにドラムを数回回転させてコンクリートを採取しなければならないので、多数のドラム回転がコンクリートミックス中に過剰な空気を混入し、更に骨材の粉碎作用によりセメントを過熱する可能性がある。従って、本発明者等にとり、早い応答時間を達成することは、スランプ監視システムが、他の場合には配達されたコンクリートを劣化する傾向があるかも知れない反復的方法で（スランプを監視、制御、スランプを監視、制御、等）操作しなければならない時に、特に望ましい。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第8,058,377 B1号明細書

50

【特許文献2】米国特許第8,311,678号明細書

【特許文献3】米国特許第8,491,717号明細書

【発明の概要】

【0012】

本発明は、自動スランプ監視システムを使用して、コンクリート中に添加される主要なセメント分散成分として、少なくとも一つの、そして可能な場合は2種以上の、櫛状ポリカルボキシレートエーテルポリマー（以後「PCE」と呼ぶ）を含んでなる化学的流動化混和剤を使用して、早い応答を達成するための方法およびシステムを提供する。

【0013】

本発明者等は驚くべきことに、早い応答のミックスイン（mix-in）分散性が、40%～75%の累積吸着性係数（“Ac”）（25で測定）を有する一種以上のPCEを使用し、これを、混合後120秒以内のセメントモルタル試料に混合して、水/セメント比が0.4であり、セメントに投入された一種以上のPCEの総量がセメント重量に対して乾燥重量で0.03%～0.5%である水性セメント状スラリーを得るとき達成できること、ここで、一種以上のPCEの投入量はモルタル試験により決定され、当該試験で管理されるPCE投入量はセメント状混合物中で14%の水減少を達成する投入量と同等である、を見出した。言い換えると、使用される一種以上のPCEポリマーの量は、セメント状ミックス中に14%の更なる水を添加することによる時と等しい流動性の上昇を達成すると考えられるものである。

【0014】

従来の考えは、最速の応答時間をもつPCEが最も積極的にセメント粒子に付着するポリマーであるというものである。最適よりは実質的に低いPCE吸着性の使用は驚くべきことで、直感に反したものである。以前は、櫛状PCE、とりわけ、吸着性主鎖単位と親水性ポリオキシエチレン側鎖（または「歯（teeth）」）を有する一種以上のPCEは、それらがセメントの固体-液体の界面において積極的に付着して、親水性基を使用することにより最初のスランプを変更して粒子-水の混合物内に反撥を形成し、それによりコンクリート内に流動性を達成し、同時に水/セメント比率を低下させる場合に、最も迅速に粒子を分散するように作用するに違いないと考えられていた。

【0015】

予期せぬことには、本発明者等は、コンクリート内のPCEの早い混合（mix-in）による早い応答は、最初のスランプに最速の影響をもつPCEを使用することによってではなく、これまで「長期の」スランプ上昇効果を与えると考えられることができたPCEを使用することにより最も理想的に達成されることを発見した。言い換えると、早い応答を達成するために最もよく作用したポリマーは、最初のスランプの動態に影響を与えたものよりむしろ、スランプを上昇させ、または保持する傾向をもったものである。

【0016】

本発明者等は、自動スランプ監視システムを使用する早い応答のためには、PCEがコンクリート中のセメント粒子において、75パーセント未満の累積吸着性係数（“Ac”）（知られており、以後に詳細に説明される吸着性分析法により定量される時に）をもつに違いないと考えている。

【0017】

従って、水和可能なセメント状ミックス中の化学流動化混和剤の早い応答時間を達成するための本発明の典型的なシステムは、水和可能なコンクリートミックスを含むための回転可能なミキサードラム、回転可能なミキサードラム内に含まれる水和可能なコンクリートミックスのスランプの連続的な監視のため、そしてドラム内のコンクリートミックス中へ、連続的な監視に基づいて調整された量の流動化化学混和剤を分散するためのシステム並びに回転可能なミキサードラム内に含まれる水和可能なコンクリートミックス中に、システムにより分配される流動化化学混和剤：を含んでなり、ここで、該混和剤は、コンクリートミックスのスランプを修正するための少なくとも1種の櫛状ポリカルボキシレートエーテルポリマーを含んでなり（一つ以上の櫛状ポリカーボネートエーテルポリマーは以

10

20

30

40

50

後「PCE」と呼ばれる)、ここで、PCEは40～75%の累積吸着性係数(Ac)を有し、該係数は消費法(depletion method)によって決定され、消費法においては、PCEのサンプルが水和可能なコンクリートミックスを製造するために使用されるセメントを含む水性セメントスラリーの中にあり、水性セメントスラリーが、PCE含有水性セメントスラリーの120秒の混合の後分離されて、上澄み間隙水(supernatant pore water)が得られ、該係数は式 $Ac = [(A - B) / A] \times 100$ に従い、“A”は、分離後上澄み間隙水を得る前の水性セメントスラリーに添加されたPCEの総量を表し、“B”は120秒の混合後の水性セメントスラリーからの分離で得られた上澄み間隙水に残留しているPCEの量を表し、吸着性は、25で、セメント、水、およびPCEを含む水性セメントスラリーの120秒の混合後の水性セメントスラリーから分離された上澄み間隙水について測定され、ここで、スラリーの水/セメント比は0.4であり、水性セメントスラリーに投入されるPCEの量はセメントに対して0.03～0.5乾燥重量%であり、これはモルタル試験で算出され、モルタル試験におけるPCE投入量は水性セメントスラリーに14%の追加水を添加したときと同じ流動性をもたらすものである。

【0018】

従って、コンクリートミックス中においてポリカルボキシレートエーテルポリマーの早い応答時間を達成する本発明の典型的な方法は、水和可能なコンクリートミックスを含有するための回転可能なミキサードラムを提供する工程、回転可能なミキサードラム中に含有される水和可能なコンクリートミックスのスランブの連続的な監視のため、そしてドラム内のコンクリートミックス中への流動化化学混和剤の、連続的な監視に基づいて調整された量を分配するためのシステムを提供する工程、およびシステムにより分配される流動化化学混和剤を提供する工程、を含んでなり、ここで、該混和剤は、コンクリートミックスのスランブを修正するための少なくとも1種の櫛状ポリカルボキシレートエーテルポリマーを含んでなり(一つ以上の櫛状ポリカルボキシレートエーテルポリマーは以後「PCE」と呼ばれる)、ここで、PCEは40～75%の累積吸着性係数(Ac)を有し、該係数は消費法(depletion method)によって決定され、消費法においては、PCEのサンプルが水和可能なコンクリートミックスを製造するために使用されるセメントを含む水性セメントスラリーに投入され、共に混合され、水性セメントスラリーの120秒の連続混合の後分離により上澄み間隙水が得られ、該係数は式 $Ac = [(A - B) / A] \times 100$ に従い、“A”は、水性セメントスラリーに添加されるPCEの総量を表し、水性セメントスラリーはその後分離されて上澄み間隙水を与え、“B”は水性セメントスラリーからの分離で得られた上澄み間隙水に残留しているPCEの量を表し、吸着性は、25で、セメント、水、およびPCEを含む水性セメントスラリーの120秒の連続混合後の水性セメントスラリーから分離された上澄み間隙水について測定され、ここで、スラリーの水/セメント比は0.4であり、水性セメントスラリーに投入されるPCEの量はセメントに対して0.03～0.5乾燥重量%であり、使用されるPCEの投入量はモルタル試験で算出され、モルタル試験におけるPCE投入量は水性セメントスラリーに14%の追加水を添加したときと同じ流動性をもたらすものである。

【0019】

セメントスラリー中にPCEのサンプルを混合するため、上澄み間隙水を分離するため(例えば、フィルター)そして上澄み液中のPCEの量を決定するために要する実験室装置は容易に入手でき、実行については簡単である。

【0020】

本発明の典型的なシステムおよび方法における使用に想定される自動スランブ監視システムは市販されており、更に、使用については比較的簡単である。システムは好適には、コンクリートの配達トラック上に設置され、コンクリートミキサードラムを回転するために要するエネルギーを測定するための少なくとも1基のセンサーおよび、ミキサードラムの混合する回転速度を測定するための少なくとも1基のセンサーをもち、そして好適には、スランブの監視システムは比較的連続的な基礎に基づいて監視し、そしてコンクリート積

載物中に流動化化学混和剤を導入することによりスランプを調整し、そして必要ならば、運搬中そして／または配達／流し込み現場への到着後に反復的に、監視および調整工程を繰り返すようになっている。

【 0 0 2 1 】

更なる典型的な実施態様において、自動スランプ監視システムは、ミキサードラム内に含まれるコンクリートまたはモルタル中に浸漬される流動学的プローブ (p r o b e) ユニットであり、そしてコンクリートまたはモルタルの流動学的特性 (例えば、スランプ、スランプの流れ、降伏応力、粘度、等) を示す少なくとも一つの値を測定するセンサーを使用することができる。このようなプローブユニットは好適には、ミキサードラム内の内壁および／または混合ブレード上に固定される。

10

【 0 0 2 2 】

本発明の更なる利点および特徴は、以下に更に詳細に説明されることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 3 】

本発明の利点および特徴の認識は、図面と関連して好適な実施態様の以下の記載された説明を考慮することにより、より容易に理解されることができる、

【図 1】図 1 は、自動スランプ監視および制御システムにより監視される、湿ったコンクリートミックス積載物内に 40 % ~ 75 % の累積吸着性係数 (A c) をもつ、1 種以上のセメント分散性の櫛状ポリカルボキシレートエーテルポリマー (“ P C E ”) を使用する、早い応答を達成するための本発明の典型的なシステムおよび方法のスキーム図である。

20

【図 2】図 2 は、P C E セメント分散剤を含むコンクリートミックスを含む、図 1 の典型的な回転可能なミキサードラムの回転軸に沿って採られた平面図である。

【図 3】図 3 は、本発明を表わすグラフであり、それにより、「 (a) 」における両方向矢印により示される、混合の 1 2 0 秒後 (水平軸は混合時間を示す) の流動化 P C E セメント分散剤の実験室サンプルが、40 % ~ 75 % (縦軸はモルタルサンプルのミックス中のセメント上の吸着性係数または百分率を示す) の累積吸着性係数をもち、そしてこのような P C E の経時的動態が実線 (「 2 」 で示された領域を区画している) を使用してプロットされ、そしてこれが、遅すぎる (「 3 」) または早すぎる (「 1 」) のいずれかの吸着性動態をもつポリマーのポリマー動態 (点線または不連続線を使用して示された) に比較される。

30

【図 4】図 4 は、モルタルミキサーによる等しいセメントモルタル試験のデータを使用することによる、「応答時間」の考え方を示すグラフであり、それにより、回転可能なコンクリートミックスドラム内に含まれるコンクリート中に導入される流動化 P C E 混和剤の効果が経時的にドラムを回転するために要するミキサーの電力に対して示される (P C E ポリマー混和剤の添加から開始する混合時間の秒) 。

【図 5】図 5 は、P C E ポリマーのセメント分散剤の添加による、モーターの電力の変化を表わすグラフである。

【図 6】図 6 は、応答時間と、実験室で合成ポリマーの必要添加量 (コンクリートミックス中で 1 4 % の水分カットを達成するのに要した P C E の当量) で吸着される P C E の百分率との間の相関を表わすグラフである。

40

【図 7】図 7 は、応答時間と、様々な市販の P C E ポリマーのセメント分散剤 (コンクリートミックス中に 1 4 % の水分カットを達成するための添加当量) の百分率との間の相関を示すグラフである。

【図 8】図 8 は、セメントの重量に基づいて P C E ポリマー添加量の重量百分率の関数と、実験室のセメントミックス中のサンプルの 2 分の混合後の、P C E ポリマーの吸着性 (縦軸) との間の相関を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 4 】

好適な実施態様の詳細な説明

スランプのようなコンクリートの一つ以上の特性を監視し、制御するための自動監視シ

50

システムが本発明における使用に想定される。これらは、コンクリートを含むミキサードラムを回転するために要するエネルギーまたは油圧を測定し、そしてこれらを、監視されている流動学的特性（例えば、スランプ）に相関させる監視システムのタイプを含む。これらはまた、コンクリートミキサードラムの内壁および/またはコンクリートミキサードラムの内壁上に固定されたミキサーブレードに取り付けられたプローブまたはロードセルセンサーを使用する監視システムのタイプを含む。

【0025】

コンクリートミキサードラムのスランプを回転するために要する油圧を測定するための典型的な監視システムは、Verifi LLC, 9466 Meridian Way, West Chester, Ohio USAおよび更に62 Whittmore Avenue, Cambridge, Massachusetts USAから市販されている。VERIFI（登録商標）タイプのスランプ監視システムは、Verifi, LLCにより著作された特許文献中に様々に開示されている。これらは、すべて本明細書中に参照により引用されていることとされる、Compton等の米国特許第8,118,473号明細書、Cooley等の米国特許第8,020,431号明細書、Koehler等の米国特許第8,491,717号明細書、Cooley等の米国特許第10/599,130号明細書（公開番号米国特許第2007/70185636 A1号明細書）、Sostaric等の米国特許第11/834,001号明細書（公開番号第2009/0037026 A1明細書）およびKoehler等の米国特許第258,193号明細書（公開番号第2012/0016523 A1号明細書）を含む。米国特許第8,491,717号明細書において、Koehler等は、スランプ監視システムがメモリー中に保存された公称投入量のプロファイルに基づく空気調整剤（空気巻き込み（entraining）剤および/または脱気（detraining）剤）のみならずまた、PCEセメント分散剤の双方の投入量を追跡することができることを教示した。

【0026】

プローブまたはセンサー上にコンクリートにより適用される力を感知するための、プローブまたは他の電気機械的センサーを使用する典型的な監視システムもまた、本発明における使用に適すると考えられる。例えば、Beaupre等（I.B.B. Rheologie Inc. に譲渡）の米国公開第2012/0204625 A1号明細書（出願番号第13/500,643号明細書）は、コンクリートと接触し、そしてコンクリートにより付与された抵抗圧力を測定する生コンクリートのトラックのドラムのハッチ上に設置されたプローブを開示した。センサーの読み取り値から得られた値または誘導値は、混合ドラム内に含まれ、回転されるコンクリートの少なくとも一つの流動学的特性を計算するために使用されることができる。従って、本発明者等は、電気機械的センサーまたはプローブもまた、本発明における使用に適した自動監視システム内で使用されることができると考える。

【0027】

他のコンクリートスランプの測定および制御システムは、Bertold Berman（Dully Datzef-Bermanに譲渡）の米国公開第2011/0077778 A1号明細書中に公開されている。更に国際公開第2009/144523号パンフレットも参照されたい。Bermanは、コンクリートミキサーの内面内に監視センサーを使用することによる、コンクリートのスランプを測定および制御するための装置および方法を開示している。Bermanの装置および方法は、ミキサーの内面において圧力または応力のいずれかとして、コンクリートにより適用される力を測定するセンサーの使用により、混合およびスランプを制御する方法を伴う。Bermanは、センサー上の圧力または応力が、スランプの値と直接相関すると主張している。従って、センサー上の力を監視することにより、所望されるコンクリートミックスのスランプを得ることができる。従って、Bermanは、要求される更なる液体または固体を、センサー上の力、そして従って所望のスランプに合致するように添加することができることを教えている。Bermanの装置はConcrete OptimizerTMの商品名で、Saint

L a z a r e , Q u e b e c , C a n a d a の S e n s o c r e t e から市販されていると考えられる。

【 0 0 2 8 】

本発明における使用に適切であると本発明者等により考えられるコンクリートの混合を監視するための、他の典型的な電気機械的装置は、E u g e n i o B o n i l l a B e n e g a s の欧州特許出願第 1 9 6 1 5 3 8 A 2 号明細書（出願番号第 0 6 8 4 7 0 5 4 . 1 号明細書）中に開示されている。S e n s o c r e t e のシステムと同様に、B e n e g a s の自動監視システムは、コンクリートミキサーのドラムと一体に回転するセンサーを使用するが、B e n e g a s センサーは、混合ブレードに固定または連結され、そしてブレード上にコンクリートまたはモルタルにより与えられる応力に感受性であり、そしてセンサーにより感知される値は、センサーから遠くに配置された他の部位に、無線通信または他の同様な無線通信手段により伝達されることができる。

10

【 0 0 2 9 】

従って、本発明のシステムおよび方法の典型的な自動監視システムは、エネルギーセンサー（例えば、ミキサードラムを回転するために必要な油圧を感知するための油圧センサー）並びにミキサードラム内で回転されている移動するコンクリートにより与えられる圧力または応力を感知する電気機械的プローブまたはセンサー、よりなる群から選択される。いずれの場合にも、これらの様々なセンサータイプにより放出される信号値は、プロセッサユニットに供給されて、ミキサードラム内に含まれるミックスの流動学的特性に相関する表示または信号を提供することができる。

20

【 0 0 3 0 】

以上の自動監視システムは、温度センサーのような他のセンサーと組み合わせて取り入れられ、または使用されて、移動中に、コンクリートを監視し、制御しながら考慮に入れることができる様々な追加の値を提供することができる。

【 0 0 3 1 】

従って、様々な自動監視システムおよび装置は、本発明者等により、本発明における使用に適すると考えられ、そして前記の様々な刊行物の説は、あたかも本明細書に全体が示されたように、参照により本明細書に引用されたこととされる。従って、本明細書においては、コンクリートミキサードラム中に含まれるコンクリートまたはモルタルの一つ以上の特性に相関する感知された値に対する現在好適なモードとして、油圧センサーの使用に特に言及されることができるが、電気機械的センサーは、スランプ、スランプ流量、降伏応力、粘度および/またはミックスの他の特性のような一つ以上のコンクリートまたはモルタルの特性に相関されることができる油圧値の読み取り値に置き換えることができることは理解されることが考えられる。

30

【 0 0 3 2 】

図 1 に示されるように、早い応答時間を達成するための、本発明の典型的なシステム 1 0 および方法は、ミキサードラム 1 2 の内壁上に固定され、そして点線（ 3 0 におけるような）により示されている、概括的にミキサードラム 1 2 の回転軸の周りに渦巻き状または螺線状になっている、少なくとも一つの、そしてより好適には少なくとも 2 つのミキサーブレード（ 1 3 A および 1 3 B ）をもつ回転可能なコンクリートミキサードラム 1 2 を含んでなる。ミキサードラム 1 2 はコンクリート配達車（図示されていない）上に回転可能に固定されている。ミキサードラム 1 2 は 1 0 立法ヤード（ 7.5 m^3 ）以上までの新鮮なコンクリート 1 5 を保持する容量（c a p a c i t y）をもたなければならない。システム 1 0 は更に、モーター駆動アセンブリー（ 1 6 に示された油圧駆動モーターまたはポンプ駆動アセンブリーのような）あるいはコンクリートを含むミキサードラム 1 2 を回転するための、他のタイプのエンジンまたはポンプアセンブリーを含んでなり、そして更に、ミキサードラム 1 2 を回転するために要するエネルギーを監視するための、エンジンまたはポンプ 1 6 に接続された、油圧センサー 1 7 のようなセンサーを含んでなる。コンピュータプロセッサユニット 2 0 は、油圧センサー 1 7 に、並びにミキサードラム 1 2 の回転速度を感知するための第 2 のセンサー 2 2 に、そして、プロセッサユニット 2

40

50

0からの信号または他の指示に対して、ミキサードラム12内に含まれるコンクリートミックス15中に化学混和剤(25におけるように示される)を分配するための、ポンプ、弁または他の分配装置のような装置に連結または無線接続されることができる。

【0033】

ミキサードラム12、油圧モーターアセンブリー16および油圧センサー17および化学混和剤およびポンプ装置(全体として25に示される)はコンクリート配達トラック(図示されていない)上に配置されると理解されるが、コンピュータープロセッサ20はトラック上または遠隔部位におけるような他の場所に配置され、そして、プロセッサユニットへ、速度センサー22、加速度計24または他のセンサーのようなシステム10の無線で接続する様々な構成部品に対して、ワイアの代わりに、トランスミッターおよびレシーバーを使用することができることが可能であることが理解される。

10

【0034】

従って、代替りの典型的な実施態様において、外側のミキサードラム12の表面上に固定された加速度計センサー24は、加速度計センサー24からプロセッサユニット20に信号を伝えるために、無線トランスミッター(図示されていない)に接続して、プロセッサユニット20により変換されることができる信号を提供して、ミキサードラム12の回転速度を得ることができる。更なる態様において、加速度計センサー24は、ミキサードラム12の回転速度を表わすデータを計算し、そしてコンピューターのプロセッサユニット20または、コンクリート配達車上には配置されていない他のプロセッサに伝えるために、別のプロセッサユニットおよび無線トランスミッター(図示されていない)と接続されるかまたはそれと一体にされることができる。

20

【0035】

コンピュータープロセッサユニット20は、混和剤の量とスランプに対するそれらの効果とを相関させるためのデータを含むアクセス可能な一つ以上のメモリーユニットに連結、そして/または無線接続され、それにより現在のスランプが目標スランプに、またはその方向に調整されることができる。前記に参照されたV e r i f iの特許は、それらのどれも本発明により教えられるような特定の累積吸着性係数の範囲内のP C Eを使用することにより得ることができる利点に注意を向けたり、またはそれを予知したりてはいないが、この点に関して役立つ教えを含む。

【0036】

30

コンクリートミキサードラム12の回転軸に沿って採られた透視図の図2により示されるように、コンクリートミックス15は回転軸(30)の周りの回転ドラム12およびミキサブレード13Aおよび13Bの回転動作により混合され、流動化化学混和剤(25に示される)は、ミキサードラム12中のコンクリートミックス15を構成するセメントに基づく40%~75%の累積吸着性係数をもつ1種以上のセメント分散性の櫛型ポリカルボキシレートエーテルポリマー(「PCE」)を含んでなる。用語「吸着性」はセメント粒子-水の懸濁液内の水和可能なセメント粒子に付着するPCEの能力を表わし、そして累積吸着性係数の考えは以下に更に詳細に説明されると考えられる。

【0037】

PCEがそれによりセメント粒子に付着する、または取り付く、実際の基礎的作用機序は完全には理解されていない。このような機序は、PCEポリマーのアニオン性と、懸濁セメント粒子の表面におけるカルシウムイオンのカチオン性との間の相互作用と、これに組み合わされるPCE分子を含む懸濁物系の他のエントロピー表現に基づくと考えられる。櫛状PCEは、吸着する主鎖単位及び親水性ポリエチレンオキシド側鎖(または“歯”)によって特徴づけられ、PCEが(先に要約されたように)粒子懸濁物中の液-固体界面に吸着するとき、PCEが反発的粒子間力を誘発して凝集体の形成を回避するので流動性が許容される一方で、水/セメント比を減少する。例えば、Lucia Ferrari等、“Interaction of Cement Model Systems with Superplasticizers Investigated by TOMIC Force Microscopy, Zeta Potential, and

40

50

Adsorption Measurement (原子力顕微鏡、ゼタポテンシャルおよび吸着率測定値により研究された、セメントの模型システムの、コンクリート流動化剤との相互反応), " Journal of Colloid and Interface Science 347 (2010) 15 - 24 (2010年、3月7日にオンラインで利用可能) を参照されたい。

【0038】

本発明を説明するために使用される用語「セメント」は、水硬性ケイ酸カルシウム、アルミン酸塩およびアルミノフェライトよりなるクリンカー、並びに相互粉碎される (interground) 添加剤としての硫酸カルシウムの一つ以上の形態 (例えば、石こう) を粉末化することにより製造される、ポルトランドセメントのような水和可能なセメントを含む。典型的には、ポルトランドセメントは、フライアッシュ、顆粒化ブラストファーンエスラグ、石灰、天然ボゾラン、またはそれらの混合物のような一つ以上の補助的セメント状物質と組み合わせ、そしてブレンドとして提供される。従って、用語「セメント」はまた、製造中にポルトランドセメントと相互粉碎された補助的セメント状物質も含むことができる。

10

【0039】

用語「セメント状」は、本明細書では、ポルトランドセメントを含んでなるか、または、コンクリートおよびモルタル中に微細な骨材 (例えば、砂)、粗い骨材 (例えば、粉碎小石)、またはそれらの混合物と一緒に保持するための結合剤として働く物質を表わすために使用されることができる。

20

【0040】

本明細書で使用される用語「水和可能な」は、水との化学的相互反応により硬化されるセメントまたはセメント状物質を表わすことが意図される。ポルトランドセメントのクリンカーは、主として、水和可能なケイ酸カルシウムよりなる一部溶解された塊である。ケイ酸カルシウムは本質的には、ケイ酸三カルシウム ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ またはセメント化学者の表記法で " C_3S ") およびケイ酸二カルシウム ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、" C_2S ") の混合物であり、そこで前者が主要な形態であり、より少量のアルミン酸三カルシウム ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、" C_3A ") およびテトラカルシウム・アルミノフェライト ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、" C_4F ") を伴う。例えば、Dodson, Vance H, Concrete Admixtures (コンクリート混和剤) (Van Nostrand Reinhold, New York, NY 1190)、ページ1を参照されたい。

30

【0041】

本明細書において用語「コンクリート」は一般に、セメント、砂および、通常、粉碎された石または小石のような粗い骨材および場合により、1種以上の化学的混和剤 (例えば、1以上のPCE) のような化学的混和剤を含んでなる水和可能なセメント状混合物を表わすために使用されると考えられる。

【0042】

本明細書で使用される用語「累積吸着性係数」(A_c と表わす) は、トラックにより建設/流し込み現場に配達されている湿ったコンクリートまたは他のセメント状ミックス (例えば、モルタル) を製造するために使用される水和可能なセメント上の1種以上の櫛状PCEの吸着性を意味し、表わす。従って、本発明者等は、本発明の説を使用して、極めて高い A_c 値 (75%を超える) をもつことができる1種以上のPCEポリマーを、極めて低い A_c 値 (40%未満) をもつことができる1種以上のPCEポリマーと組み合わせ、本発明内の累積吸着性係数 (A_c) (すなわち、40% ~ 75%) を達成することができると考えている。

40

【0043】

前記のように、図3は混合時間の関数としての、サンプルのPCEポリマーのセメント分散剤の吸着性動態をグラフで示す。水平軸は、サンプルのモルタルセメント、水および1種以上のPCE分散剤が完全に一緒に混合される時から始まる混合時間を示し、そして

50

縦軸は、セメント上の P C E の吸着率の動態を示す。40%～75%の累積吸着性係数 (A_c) の範囲は、120秒の印 (水平の時間軸に沿った) と一致する (a) における両方向矢印により示される。

【0044】

本発明の特徴を有する P C に基づくポリマーのセメント分散剤の経時的動態が、(2) により表わされる空間を区画する実線を使用して経時的にプロットされ、それは図3において混合の300秒～1,000秒後の間に見られる。本発明者等は、300秒におけるサンプルの P C E 含有セメントサンプルのミックスの動態が、配達トラック上のコンクリートミキサードラムの約20回転後の対応するコンクリートの実世界の混合に対応するので、それについて考察することは助けになり、そして1,000秒における P C E 含有セメントのサンプルのミックスの動態がしばしば、実際の、配達されたコンクリートミックスの積載物が建設現場でトラックから放出 (流し込み) されなければならない理想的時間または締め切り時間と考えられる、配達トラック上のコンクリートミキサードラムの約70回転後の対応するコンクリートの実社会の混合に対応するので、それについて考察することが助けになる、と考える。

【0045】

本発明者等により想定された40%～75%間の A_c 値をもつ P C E と異なり、図3はまた、実社会の配達状況においてコンクリートミキサードラムの20～70回転の近似値として本発明者等により選択された300～1,000秒の (実験室のサンプルの) 混合期間後にコンクリートのスランプに影響を与えるための P C E が使用可能でないので、120秒では早すぎると考えられる、1種以上の P C E ポリマーの吸着性動態を表わし、そしてこれは図3中で (1) で示される。図3には更に、後の段階 (例えば、現実世界の配達移動状況においてミキサードラム中で混合されている対応するコンクリートの20～70回転に近似するサンプルの、300秒～1,000秒の期間の連続的混合中) で、コンクリートスランプに影響を与えないように、P C E / セメント / 水のサンプルのミックスの連続的混合の120秒後では遅すぎると考えられる P C E ポリマーの吸着率が示され、そしてこれは図3中で (1) で示される。それに対し、本発明者等は、図3で文字 (a) により表わされる、摂氏25度で連続的混合の120秒後に、1種以上の P C E 分散剤ポリマーの吸着性係数に対応する40%～70%における1種以上の P C E ポリマーの、それらの理想の累積吸着性係数 (A_c) の境界を設定した。

【0046】

A_c 値は消費法 (depletion method) を使用して実験室中で測定されることができる。第1に、乾燥重量のセメントに基づいて0.03～0.2パーセントの量のサンプル (6.4 gmの混和剤水溶液中16 gmのセメント) をガラス管中に充填する。管は2分間、十分に攪拌し (試験管攪拌器またはミキサー装置を使用して)、そして2グラムの上澄み液 (間隙水) を、0.45マイクロメーターのフィルターを使用することにより濾取し、計量器上で正確に秤量する。その後、2グラムの塩酸 (0.8%) を上澄み液に添加する。次に脱イオン水を添加して、合計40グラムの希釈液の間隙水サンプルを得た。

【0047】

累積吸着性係数 (A_c) は式

$$A_c = [(A - B) / A] \times 100$$

を使用して計算され、そこで、Aは、セメントスラリーに添加され、次に濾過される1種以上の櫛状ポリカルボキシレートエーテルポリマー (P C E) の総量を表わし、Bは濾過により得られた間隙水中に残留する P C E の量を表わし、そして濾過および吸着性の測定は間隙水中で P C E の濃度を測定することができる分析装置を使用して、室温 (摂氏25度) で実施される。このような分析装置は、全有機含量 (T O C) を測定する装置、サイズ排除クロマトグラフィー (G P C) 装置および反射指数検知機を含むことができる。サンプルの水対セメント比率は0.4であり、使用されるポリマーの量は、標準モルタル試験により決定される、乾燥重量のセメントに基づいて0.03%～0.5%間であると考

えられ、すなわち、モルタルミックス中に 14 % の更なる水を添加するのと同様な流動性をもつモルタルを提供することが必要だと考えられるポリマーの量（すなわち、14 % の水分カットを達成するため）であると考えられる。

【0048】

図4は、市販の電力消費メーターが取り付けられたHobartミキサーを回転するために要するエネルギーを測定することにより測定される応答時間の考え方の他のグラフによる図示である。図4中にプロットされるデータは、データの結果の再現性を確認するためにその後の日に（2012年の1月19日と20日）得られた。

【0049】

図5は、Hobartミキサー内に含まれるセメント状ミックス中へのPCE分散剤の添加により、Hobartミキサーのモーターにより必要とされるエネルギーの変化をグラフにより表わす。サンプルを混合するために要するエネルギーは、PCEがセメント含有サンプル中に導入された後の550秒の混合時間後に安定化したことを認めることができる。コンクリートを混合するために要する電力は約102~103 Watts から、約100秒後に90 Watts 未満に低下した。従って、（実際の電力消費および電力節約は使用されるミキサーのタイプにより著しく変わることができることは認められるべきであるが）、サンプルのセメントモルタル中へのPCEの0.11重量%の添加を使用する工程により、約14~15ワットの電力節約が達成された。図4に示された、開始ミキサー電力を1に、そして最終ミキサー電力をゼロ（0）に設定することによる電力曲線の正規化後に、90%の電力減少点が計算され、そしてエネルギー曲線が、90%の減少点に対応する0.1レベルに出会う点における時間が「応答時間」と定義される。図5において550秒後に示される下降曲線により示されるミキサー電力の降下は、応答時間が35~50秒であることを示唆している。

【0050】

様々なポリカルボキシレートエーテルポリマー（PCE）分子が合成され、そしてPCEの構造および何かある場合には、応答時間に対するそれらの対応についての何かの理解を得るために、それらのポリマー構造が分析された。下記に示される表1において、本発明者等は、全有機炭素（TOC）法によるポリマー吸収の使用による特徴付けを含む、様々なポリマーを特徴付けそしてコンクリートを混合するために要するエネルギーの、14ワットの節約を得るために要した投入量を吟味する。表1は応答時間の結果を要約する。結果は、混合時間節約において15~100秒の範囲にある応答時間を含む。本発明者等は、データを分析し、目標の流動性を達成するために要した投入量、PEG（ポリエチレングリコール）の側鎖の長さ、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）により決定されるピークの分子量、PCEポリマーの吸着等温線および架橋の程度、を含む様々な因子がすべて、ポリマーの応答時間に強く影響を与えることを見いだした。

【0051】

10

20

30

【表 1】

表 1

様々な PCE ポリマーの特徴および応答時間の結果

サンプル ID	架橋量	PEG の歯の MW	酸/ PEG 比率	MW の 主要 ピーク	14W 節 約(%s/s) のための 投入量	その投入 量におけ る吸着%	90%の 電力 節約 (秒)	
19181-101	0.00	1100	6.9	9,320	0.12	57.9	48	
19181-103	0.83	1100	6.9	8,296	0.12	62.2	31	10
19181-109	0.60	1100	6.9	11,144	0.12	57.4	53	
19181-110	0.00	1100	10	9,779	0.12	58.4	20	
19181-111	1.60	1100	10	7,963	0.12	63.8	15	
19213-172B	0.00	1100	2	9,993	0.15	37.9	37	
19213-175B	1.50	1100	2	10,353	0.15	39.2	29	
19213-177B	6.00	1100	2	11,715	0.15	33.8	17	
19213-178A	10.00	1100	2	15,327	0.15	29.8	38	
19213-180B	0.00	950	2	12,311	0.09	72.3	18	
19213-181A	3.00	950	2	15,500	0.11	59.9	16	
19213-185A	6.00	950	2	15,628	0.13	49.9	25	20
19213-186A	6.00	950	2	29,264	0.09	65.5	18	
19213-170A	0.00	2080	5	12,900	0.08	76.9	50	
19269-30B	0.00	2080	5	17,686	0.11	76.9	45	
19213-186B	1.50	2080	5	14,400	0.1	67.0	19	
19213-188A	1.50	2080	5	24,000	0.105	81.6	36	
19269-34B	0.00	950	2	31,495	0.11	80.1	56	
19269-38A	0.00	950	10	11,954	0.09	89.0	45	
19269-38B	0.00	950	10	17,804	0.09	91.9	43	
19269-44B	1.50	950	10	32,550	0.13	93.4	100	
19269-40B	1.50	2080	10	19,803	0.09	93.7	83	
19269-41A	1.50	2080	10	9,756	0.07	74.6	23	30
19269-41B	0.00	2080	10	14,778	0.12	91.9	56	
19269-42A	0.00	2080	10	9,147	0.08	86.1	62	
19269-43A	6.00	2080	10	40,454	0.16	79.6	83	
19269-43B	6.00	2080	10	16,619	0.08	83.7	39	

【 0 0 5 2 】

図 6 は、必要な投入量（セメント状ミックスにおいて、14%の水分カットを得るための）において吸着された百分率において、様々な PCE ポリマーの応答時間と吸着性係数との間の相関をグラフで表わす。本発明者等は、20 秒以内の応答時間をもつ、早い応答をする PCE サンプルは、極めて高い Ac 値をもつ PCE に対しては存在しないことを見いだした。従って、本発明者等は、40%～75%の範囲内の Ac 値にその強調をもつ本発明は、驚くべきであり、そして早い応答時間を達成するための臨界的（critical）要素であると考えている。

【 0 0 5 3 】

機序の詳細は未知であり、また説により限定はされないが、発明者等は、コンクリートミックス内のセメントペーストの一部の移流（advection）が、ミックス内に PCE ポリマーを分散し、分布し、そして、ミキサードラムがそれにより特定数の回転（例えば、70～120）を完了することにより、またはその前に、理想的にはコンクリートの積載物が配達されるコンクリート配達車上で、スランプの監視システムが使用される実社会の適用において、到達することができると考えられるコンクリートの流動性に対し、より早い効果を達成するための、主要な駆動力である可能性がある、と推測する。

【 0 0 5 4 】

より低い吸着性係数はより早い応答時間に好都合であるが、より低い吸収はまた、より高い投入量（コンクリートミックス中に標準 1 4 % の水分カットを達成するために要する）をもたらし、それは不経済であるのみならずまた、その過剰量のために、より長期間にわたり、遅れたスランプの上昇をもたらす可能性がある。従って、本発明者等は、バランスのとれた早い応答時間のパフォーマンス（performance）を達成するための理想的な累積吸着性係数（Ac）として本発明により、4 0 % ~ 7 5 % を選択した。

【 0 0 5 5 】

本発明者等は更に、データを分析し、そして、P C E ポリマーの具体的な特徴が、前記の累積吸着性係数（Ac）を達成するために望ましいと考える。例えば、P C E の側鎖の長さは重要である。概して、例外はあるが、より短い側鎖の長さ（例えば、2 , 0 0 0 未満の原子質量単位（AMU））は、好ましいように見える。更に、GPC により決定される P C E ポリマーの分子量もまた、応答時間に影響をもつ。概して、より早い応答時間を達成するためには、より低い平均数の分子量が好ましいと考えられる。早い応答時間を達成するためには 4 0 , 0 0 0 AMU 未満のピーク分子量も好ましく見える。

10

【 0 0 5 6 】

コンクリートミックス中への P C E の、より高い投入量はまた、より早い応答時間を達成するために役立つ。しかし、より高い投入量は、増加される混和剤のコストのために望ましくない。所望される流動性は、比較的低い吸着性係数において達成されることができるので、混和剤は他方では、高い投入量効率をもつことが望ましいと考えられる。

20

【 0 0 5 7 】

発明の更なる典型的なシステムおよび方法において、少なくとも 2 種の P C E ポリマーがコンクリートミックス中に混和される。まだ更なる典型的なシステムおよび方法において、本発明者等は、少なくとも一つの P C E ポリマーは 7 5 % を超える個別の吸着性係数をもつことができるが、より低い個別の吸着性係数をもつ他の P C E ポリマーと組み合わせられる時には、累積吸着性係数（Ac）を彼らの理想の 4 0 % ~ 7 5 % の範囲内に入るように調整することができる、と考えている。同様に、他の典型的な実施態様において、本発明者等は、前記の P C E ポリマーの少なくとも 1 種は 4 0 % 未満である個別の吸着性係数をもつことができるが、より高い個別の吸着性係数をもつ 1 種以上の P C E ポリマーと組み合わせる時には、P C E ポリマーの累積吸着性係数（Ac）は彼らの理想値 4 0 % ~ 7 5 % 範囲内に入るように調整することが可能である、と考える。

30

【 0 0 5 8 】

本発明のまだ更なる典型的なシステムおよび方法において、本発明者等は、少なくとも 3 種の P C E ポリマーがコンクリートミックス中に混和されることができ、そしてまた、3 種の P C E ポリマーの少なくとも 2 種がそれぞれ、7 5 % を超える個別の吸着性係数をもつが、ずっと低い個別の吸着性係数をもつ 1 種以上の他の P C E ポリマーと混合することにより、累積吸着性係数（Ac）を彼らの理想の 4 0 % ~ 7 5 % の範囲内に入るように調整することができる、と想定している。これに関しては、本発明者等はまた、そこで 3 種の P C E ポリマーの少なくとも 2 種が 4 0 % 未満の個別の吸着性係数をもつが、より高い個別の吸着性係数をもつ 1 種以上の P C E ポリマーと組み合わせると、P C E ポリマーの累積吸着性係数（Ac）が彼等の理想の 4 0 % ~ 7 5 % の範囲内に入るように調整することができる少なくとも 3 種の P C E ポリマーをコンクリートミックス中に混和することができる、と想定している。

40

【 0 0 5 9 】

従って、本発明の更なる典型的な実施態様は、その P C E 成分の少なくとも 1 種が 4 0 % ~ 7 5 % の範囲より上または下である個別の吸着性係数をもつ 2 種以上の P C E ポリマーの使用に関する。

【 0 0 6 0 】

P C E ポリマーの吸収能は典型的には、（a）セメント粒子に付着し、そして典型的にはカルボン酸、リン酸またはホスホン酸であるアニオン基と、（b）これらが典型的には

50

ポリエチレングリコールから誘導されるので時々「PEG」基と呼ばれる、ポリオキシアルキレン基（例えば、エチレンオキシド基）を含む側鎖、との間の比率を変えることにより調整される。酸の量が高いほど、吸着能は高い。より長いPEGの側鎖の長さは一般に、吸着性を完全には無効にすることなく、より低い酸の量を許す。しかし、吸着性を低下する方法に対する最も直接的な方法は、側鎖内の酸対エステル基の比率を低下させることである。しかし、酸ノエステル比率が低すぎると、PCEはセメントのタイプ、使用されるセメント状粉末および充填剤の粉末並びにセメント状混合物のイオン環境およびアルカリ性に過敏になる。

【0061】

本発明者等はまた、分散剤のポリマー構造内の架橋の程度または度合いが、ポリマーの吸着性係数を制御する方法に対する他のアプローチである、と考える。本発明者等は、比較的僅かな程度の架橋の導入は、酸含量を低下させずに、そして従って、ポリオキシアルキレン（セメント分散性）の側鎖内の酸ノエステル比率を混乱させることなく分子の吸着性を減少させて、吸着性係数を、本発明者等により想定された理想の40%～75%の範囲に配置することができることを発見し、その本発明者等は、これが更に、セメントタイプに対するPCEポリマーの感受性を不必要に増加することなく、吸着性を制御する補助になることができると考える。ポリマー内の架橋は恒久的または一過性であることができる。

【0062】

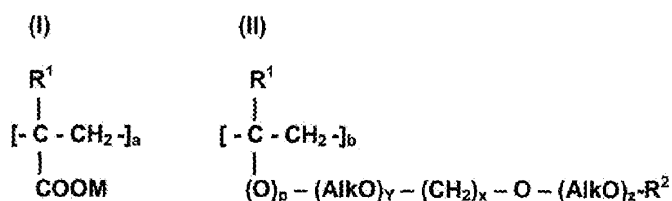
要約すると、本発明者等は、調整された吸着性と組み合わせて高い効率をもつことは、PCEポリマーが実際の、効率的な方法で早い応答時間を達成するために重要な特性であると考えている。理想のポリマーは、40～75%の範囲の吸着性係数で、目標の作業性を可能とする必要投入量が最低限であり、その結果、PCEポリマーがセメント状混合物中で高い流動性を達成しても尚、間隙水中に利用可能な過剰のポリマーが存在する。

【0063】

本発明中への使用に適した典型的な櫛状ポリカルボキシレートエーテル（PCE）ポリマーは、以下の構造：

【0064】

【化1】



【0065】

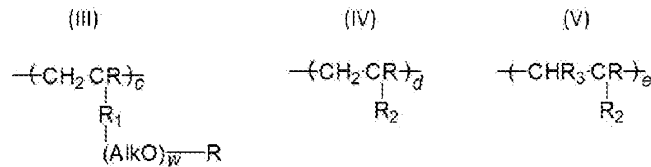
[式中、 R^1 はそれぞれ、独立して、水素原子またはメチル基（ $-\text{CH}_3$ 基）を表わし、Mは水素原子、アルカリ金属またはアルカリ土類金属カチオン、アンモニウムもしくは有機アミン基またはそれらの混合物を表わし、Alkは C_2-C_{10} アルキレン基を表わし、pは0～1の整数を表わし、xは1～10の整数を表わし、yは0～300の数を表わし、zは1～300の数を表わし、 R^2 は水素原子または1～10個の炭素原子をもつ炭化水素基を表わし、そして「a」および「b」はポリマー構造のモル百分率を表わす数値であり、「a」は30～90であり、「b」は10～70である]

により表わされる、構造（I）および（II）、

並びに／あるいは、場合により、以下に示す構造（III）、（IV）および（V）

【0066】

【化 2】



【0067】

[式中、 R_1 は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH})_2$
 $k - (\text{R})(\text{CH}_2)_k$ - またはそれらの混合物から選択される基を表わし、

R_2 は $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 、 $-\text{OPO}_3^-$ 、 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 、 $\text{OSi}(\text{OR})_3$ またはそれらの混合物から選択される基を表わし、そして

R_3 は $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}^-$ またはそれらの混合物を表わし、

R は水素または $\text{C}_1 - \text{C}_3$ アルキル残基を表わし、

k は一つの整数を表わし、そして

「 c 」、「 d 」および「 e 」はポリマーの構造のモル百分率を表わす数値であり、そこで「 c 」は「 $10 \sim 70$ 」であり、「 d 」は「 $0 \sim 90$ 」でありそして「 e 」は「 $0 \sim 90$ 」である]

により表わされる、炭素含有主鎖および側基を含んでなる。

【0068】

以下の実施例に示されるPCEポリマーの架橋の度合いを制御するために、前記の基礎の櫛状ポリカルボキシレートエーテル(PCE)ポリマー中に使用されるモノマーに加えて、あらゆるタイプの知られた架橋剤を用することができる。

【0069】

本発明は本明細書では限定数の実施態様を使用して説明されているが、これらの特定の実施態様は、本明細書の他の場所で説明され、請求されるように、本発明の範囲を限定することは意図されない。説明される実施態様からの修正物および変更物が存在する。より具体的には、以下の実施例は請求される発明の実施態様の具体的な説明として与えられる。本発明は実施例中に示される具体的な詳細に限定されないことは理解しなければならない。

【0070】

明細書の残り部分におけるのと同様に、実施例中のすべての部分および百分率は、別記されない限り、重量百分率である。

【実施例1】

【0071】

(実験室で合成されたポリマー)

A. 応答時間の測定

応答時間の測定は、以下に説明されるセメントモルタル混合試験により実施される。モルタルミックスはモルタルの水/セメント(w/c)比率 0.40 をもち、そしてセメント、砂および水($C/A/W$)の比率は $1264/2700/506$ である。モルタルミックスは、経時的に測定された電力(作業性に相関された)によりミキサー中で2リットルのバッチにおいて調製された。ミキサーの電力消費が安定化された後に(セメントモルタルが均一に一緒に混合されたことを示す)、セメント分散PCEポリマーの前以て決められた量がミキサー中に含まれるモルタルミックスに導入された。分散剤の導入はモーターの電力を急速に低下させた。電力の低下はラップトップコンピューターを使用して記録された。すべてのPCE含有混和剤に対して消泡剤が使用された。電力の経時曲線の正規化は 90% だけ電力消費を節約するために要する時間を計算することにより実施された。

【0072】

B. ポリマーの合成(試験番号19213および19269に指定)

モノマーの出発材料はAldrich(Poznan, Poland)から得られた。

PCEポリマーは、様々なモノマー比率および様々な量の架橋剤のジエチレングリコールジアクリレートを使用して、モノメトキシポリエチレングリコール・メタクリレートとアクリル酸とのコポリマーとして調製された。ポリマーの最終構造を変化させるために異なるモノマーを使用した。従って、以下：(1) 付属の側鎖（または「歯」）を形成するための：メトキシポリエチレングリコール・メタクリレート（MPEGMA）（2080および1000の分子量をもつ）(2) アニオンモノマー：アクリル酸（「AA」）および(3) 架橋剤としての：ジエチレングリコール・ジアクリル酸（DEDGA）、を使用して楕形PCEポリマー（前記表1中の実施番号19213および19269として記載）を形成するために、従来の連鎖移動剤を使用した。

【0073】

10

ポリマーは水中の、従来のラジカル重合を使用して、準バッチ法で調製された。すべてのポリマーは以下の同様な手順により、30～80グラム間の水を含む500mLのフラスコ中で調製された。一つのシリンジには20グラムのMPEGMA、他のモノマー、連鎖移動剤（CTA）としてのメルカプトプロピオン酸および10グラムの水を充填し、そして他のシリンジは開始剤としての1グラムの過硫酸アンモニウムおよび10グラムの脱イオン水を含んだ。2種の溶液を、連続的攪拌（80rpm）下で、70℃で1時間にわたり、シリンジポンプにより同時に添加した。最終生成物は更に精製せずに試験した。

【0074】

使用された総水分量は20重量%の最終的総固形分を得るように計算された。

【0075】

20

ポリマーを配合する際に使用された試薬のまとめは、以下の表2に提供される。

【0076】

【表2】

表2

様々なPCEポリマーの合成レシピ

	MPEGの Mw	酸／エステ ル比率	CTA(総質量 の重量%)	DEDGA (モル%)	開始剤 (g)
19213-170A	2080	5	0.8%	0.0%	1
19213-172B	1100	2	0.6%	0.0%	1
19213-175B	1100	2	0.6%	1.5%	1
19213-177B	1100	2	0.6%	6.0%	1
19213-178A	1100	2	0.6%	10.0%	1
19213-180B	950	2	0.5%	0.0%	1
19213-181A	950	2	0.5%	3.0%	1
19213-185A	950	2	0.5%	6.0%	1
19213-186A	950	2	0.3%	6.0%	1
19213-186B	2080	5	0.8%	1.5%	1
19213-188A	2080	5	0.4%	1.5%	1
19269-30B	2080	5	0.5%	0.0%	1
19269-34B	950	2	0.1%	0.0%	1
19269-38A	950	10	1.0%	0.0%	1
19269-38B	950	10	0.5%	0.0%	1
19269-40B	2080	10	0.6%	1.5%	1
19269-41A	2080	10	1.5%	1.5%	1
19269-41B	2080	10	0.5%	0.0%	1
19269-42A	2080	10	1.0%	0.0%	1
19269-43A	2080	10	0.8%	6.0%	1
19269-43B	2080	10	1.2%	6.0%	1
19269-44B	950	10	0.6%	1.5%	1

30

40

50

【 0 0 7 7 】

C . ポリマーの合成、実施番号 1 9 1 8 1 (メトアリルスルホネート法)

MPEGMA、ナトリウムメタクリレート (Na - MA) およびナトリウムメトアリルスルホネート (SMAS) モノマーの規定量 (prescribed amount) を、窒素の流入口および還流コンデンサーを使用して、機械的攪拌機、熱電対を備えた 4 首フラスコ中に充填した。SMAS を分子量制御剤として使用した。遅い窒素ガスの流れを開始し、モノマー溶液を摂氏 6 0 度に加熱した。2 0 重量 % の過硫酸アンモニウムを 1 分間にわたり、漏斗により添加した。反応温度は 3 . 5 時間、摂氏 6 0 度に (プラス / マイナス 2 度) 維持された。反応混合物を室温に放置冷却した。溶液をモルタル試験にそのまま使用した。

10

【 0 0 7 8 】

本実施例に使用されたモノマーのモル比は以下の表 3 にまとめられる。

【 0 0 7 9 】

【表 3】

表 3

分散剤ポリマー (2) の合成レシピ

MPEGMA		モル比				
Mw		MPEGMA	Na-MA	SMAS	DEGDMA	APS
19181-101	1100	0.0909	0.0623	0.202	無	0.175
19181-103	1100	0.0909	0.0623	0.202	0.0076	0.175
19181-109	1100	0.0909	0.0623	0.202	0.0152	0.175
19181-110	1100	0.0623	0.0623	0.202	無	0.175
19181-111	1100	0.0623	0.0623	0.202	0.0052	0.175

20

【 0 0 8 0 】

D . ポリマーの特徴付け

吸収等温線

セメントに対する化学的流動化混和剤の吸着を全有機炭素 (TOC) 法を使用して、利用可能な文献に従い測定した (例えば、Ferrari et al., Journal of Colloid and Interface Science, 347 (2010) 15 - 24 を参照されたい)。研究された各分散剤投入量に対して、最初に 16 g のセメントが遠心分離管中に導入され、次に 6 . 4 g の、脱イオン水 (18 . 2 M . c m) を含む混和剤の溶液を添加して、0 . 4 の水 / セメント比を得た。混和剤の濃度は、セメントの重量に基づき 0 . 0 3、0 . 0 6、0 . 0 8、0 . 1、0 . 1 2、0 . 1 5 および 0 . 2 乾燥重量パーセントの投入量 (例えば、0 . 0 3 % は 0 . 7 5 g / L 混和剤の溶液、を要した) を研究するように選択された。次に、管を VWX Vortex Mixer 444 - 1372 (EU) において 2 分間震盪した。0 . 4 5 - μm のフィルターを使用して、約 2 グラムの上澄み液を分離し、5 0 m L の管中で正確に秤量した。次に、2 グラムの HCl (0 . 8 %) を添加し、管を脱イオン水で充填し、4 0 グラムの最終重量を達成した。

30

40

【 0 0 8 1 】

平行して、前記と同様な方法を使用して (すなわち、2 グラムの HCl (0 . 8 %) が 4 0 グラムの総重量を構成する)、サンプルを混和剤溶液のみで調製した。純粋な溶液の量は以前に試験された上澄み液の量と正確に同じであった。

【 0 0 8 2 】

混和剤溶液の代わりに、脱イオン水およびセメントのみを使用し、まだ同じ方法、すなわち、2 グラムの HCl (0 . 8 %) を使用し、そして脱イオン水で充填して 4 0 グラムを構成して、一つの更なるブランク溶液を調製した。

50

【 0 0 8 3 】

TOC含量をElementarTM High TOC II測定装置上で分析し、そしてセメントにより吸着されたポリマーの量を以下の式：

$$\text{吸着百分率} = (\text{TOC} - \text{TOC}_{\text{ref}}) / \text{TOC}_{\text{ref}}$$

[式中、TOCは、上澄み液に対して測定された全有機炭素、マイナスブランク (TOC = TOC_{supernatant} マイナスTOC_{blank}) を表わし、そしてTOC_{ref}は混和剤の純粋な溶液に対して測定された全有機炭素である] を使用することにより各投入量につき決定された。

【 0 0 8 4 】

E. ゲル透過クロマトグラフィー (GPC)

10

GPCクロマトグラムを次のプログラム：(1) カラム：Waters Ultrahydrogel GuardTM Column、Waters UltrahydrogelTM 1000、Waters UltrahydrogelTM 250およびWaters UltrahydrogelTM 120、(2) 検出器：RI、(3) 移動相：1%硝酸カリウム、(4) 流速：0.6 mL / 分、(5) 実行時間：100分および(6) ポリエチレングリコール基準、を使用して記録した。

【 実施例 2 】

【 0 0 8 5 】

(市販のポリマー)

前記の実験室ポリマーと同様に、幾つかの市販のポリマーもまた、応答時間および吸着性係数につき試験された。表4はその結果を示す。

20

【 0 0 8 6 】

【 表 4 】

表 4

ポリマー (図7に示されたサンプル表示番号)	14W (%s/s) 減少のための投入量	その投入量における吸着%	90%電力節約 (秒)
2	0.08	57.8	39
1	0.08	71.7	85
5	0.19	21.5	19
3	0.13	44.2	59
4	0.12	35.1	39

30

【 0 0 8 7 】

図7は幾つかの市販のPCEセメント分散剤の、応答時間と吸着性係数間の相関を示す。実験室の合成ポリマーと同様に、より遅い吸着性と、より早い応答時間の一般的な傾向を認めることができる。最速のポリマーは、図7で(5)として表わされている。しかし、表4からみられるように、目標の作業性を達成するために必要な投入量は、他のPCEサンプルに比較して有意に高い。従って、本発明者等は、本発明の目的に従う早い応答時間を達成するために単独で使用される時には、このサンプルのポリマーが適するとは考えない。

40

【 0 0 8 8 】

他方、PCEサンプル「1」は、許容され得る投入量効率をもつように見えるが、他方、このサンプルに対する応答時間は図7に示すように、他に比較して非常に遅く見えた。従って、本発明者等は、本発明の目的に従う、適切な、早い応答時間を達成するために単独で使用される時には、このサンプルのポリマーが適するとは考えない。

【 0 0 8 9 】

「2」と表示されたサンプルPCEは、本発明の範囲内で平衡した投入量効率と応答時間の双方を示すように見えた。120秒における(PCE、セメントおよび水の完全な混

50

合後の) 吸着率の関数としての様々なサンプルのPCEポリマー1～5のポリマーの投入量動態は図8にグラフにより示される。

【0090】

以上の説明および実施例は、説明の目的のみのために提供され、発明の範囲を限定することは意図されない。

【図1】

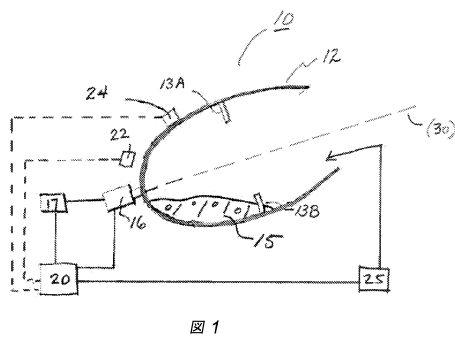


図1

【図3】

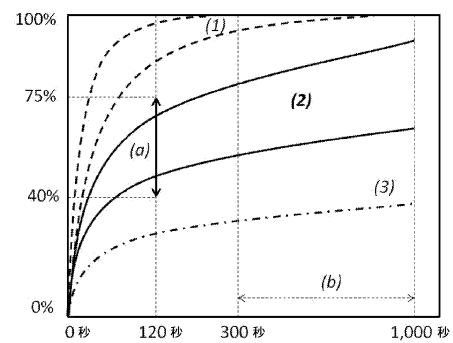


図3

【図2】

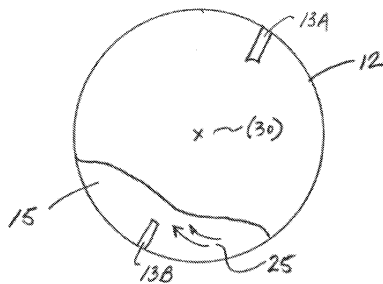


図2

【図4】

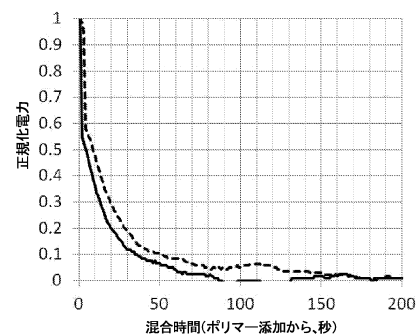


図4

【図 5】

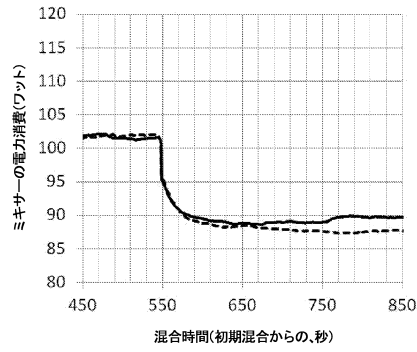


図 5

【図 6】

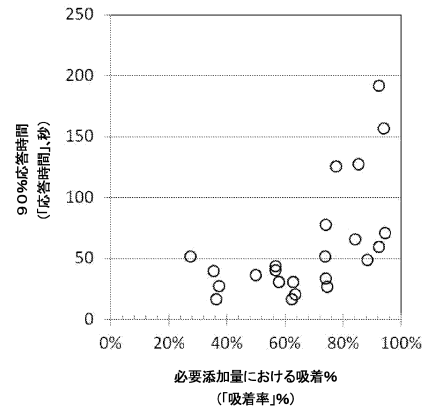


図 6

【図 7】

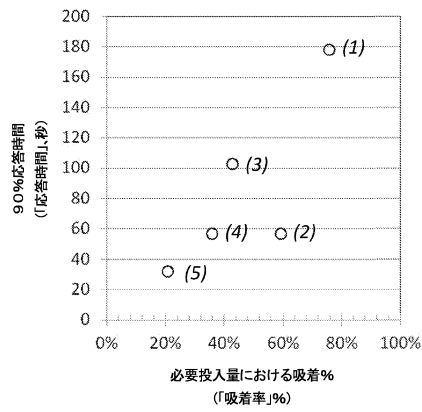


図 7

【図 8】

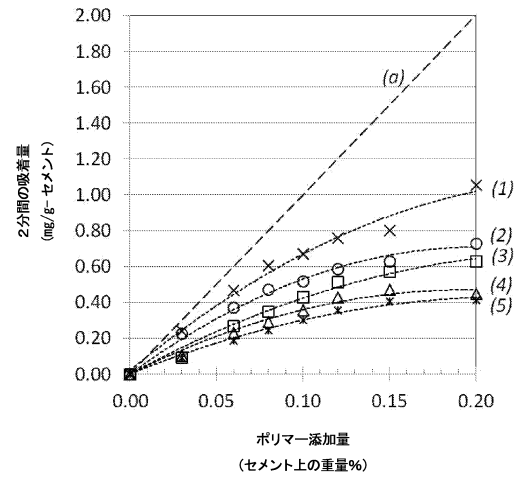


図 8

フロントページの続き

(72)発明者 ケーラー, エリック・ピー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 2 1 1 4 ボストン・アパートメント 1・ガーデンストリート 4
5

(72)発明者 ファイブル, ロマン
ポーランド・ピーエル - 6 1 1 6 5 ボツナン・オーエス ピアストウスキー 1 0 8

審査官 小川 武

(56)参考文献 特表 2 0 1 3 - 5 3 1 2 4 1 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 3 3 1 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 0 5 8 6 7 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 8 6 9 9 0 (J P , A)
特表 2 0 1 3 - 5 3 1 6 0 3 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 3 1 4 5 3 6 0 (C N , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 2 8 C 1 / 0 0 - 9 / 0 4
C 0 4 B 2 / 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