

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/065348 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/14 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C04B 41/60 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034367

(22) 国際出願日: 2018年9月18日(18.09.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-186604 2017年9月27日(27.09.2017) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 武久 敢(TAKEHISA Toru); 〒5920001
大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社
堺工場内 Osaka (JP). 山本 卓司(YAMAMOTO
Takushi); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
松本 高志(MATSUMOTO Takashi); 〒5920001
大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C
株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** FILLER FOR CONCRETE STRUCTURES, CONCRETE STRUCTURE, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: コンクリート構造体用充填材、コンクリート構造体、及びそれらの製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a filler for concrete structures comprising an organic-inorganic composite hydrogel (A) having a three-dimensional network structure formed from a water-swelling clay mineral and a polymer of a water-soluble organic monomer that is characterized in that the water pressure resistance thereof is 0.2 MPa or higher. Owing to excellent workability and various excellent physical properties such as water pressure resistance and adhesion to wet surfaces, this filler for concrete structures is suitably used as a filler for concrete structure seams and cracks.

(57) 要約: 水溶性有機モノマーの重合体及び水膨潤性粘土鉱物により形成された三次元網目構造を有する有機無機複合ヒドロゲル(A)からなるコンクリート構造体用充填材であって、耐水圧が0.2 MPa以上であることを特徴とするコンクリート構造体用充填材を提供する。このコンクリート構造体用充填材は、作業性に優れ、湿潤面付着性、耐水圧性等の各種物性に優れることから、コンクリート構造物継目やひび割れの充填剤として好適に用いることができる。

WO 2019/065348 A1

明 細 書

発明の名称：

コンクリート構造体用充填材、コンクリート構造体、及びそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、各種物性に優れるコンクリート構造体用充填材、コンクリート構造体、及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、コンクリート構造物継目やひび割れに対し、各種の充填材が提案されてきた。しかしながら、複雑形状部や湿潤面では付着自体が難しく、また、構造物の季節変動による伸縮に追従できず、剥離、脆性破壊が生じる問題があった。

[0003] これらの問題に対し、長期間止水機能を維持し、かつ安価な止水材として、ベントナイト、熱可塑性樹脂、可塑剤、吸水性樹脂を主原料として配合して成形した止水材が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、この止水材は湿潤面での付着性が不十分であることから、接着剤を必要とする問題や、複雑形状部への使用には不適である問題があった。

[0004] また、界面活性剤、ゲル化性親水性樹脂、ゲル化剤及び水を含有する浸透性防水剤が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、この浸透性防水剤は、耐水圧性が不十分であるという問題があった。建築物の地上部分において、屋上や側壁面などからの雨水等の漏水に対しては、防水剤にかかる水圧はほとんどかからないので、耐水圧性は必要とならないため、この浸透性防水剤を適用することが出来る。一方、土木構造物であるトンネル内部及びアンダーパス、建築物の地下部分、及び地下街等の地下構造物では、地下水の影響を受けるため、止水材の性能として耐水圧性が重要である。さらに、上下水道などの水路では、水路を流れる水が漏水することに対しての対策として防水材が必要となるが、これらに対しても耐水圧性が求

められている。

[0005] そこで、作業性に優れ、複雑形状や湿潤面においても優れた付着性及び耐水圧性を発揮し得る充填材が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-57275号公報

特許文献2：特開平11-228941号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、作業性に優れ、湿潤面付着性、耐水圧性等の各種物性に優れるコンクリート構造体用充填材、その充填材により間隙を充填されたコンクリート構造体、及びそれらの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、特定の有機無機複合ヒドロゲルを含有するコンクリート構造体用充填材が、作業性に優れ、湿潤面付着性、耐水圧性等の各種物性に優れることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は、水溶性有機モノマーの重合体及び水膨潤性粘土鉱物により形成された三次元網目構造を有する有機無機複合ヒドロゲル（A）からなるコンクリート構造体用充填材であって、耐水圧が0.2MPa以上であることを特徴とするコンクリート構造体用充填材を提供するものである。

発明の効果

[0010] 本発明のコンクリート構造体用充填材は、作業性に優れ、コンクリート湿潤面への付着性、耐水圧性等の各種物性に優れることから、トンネル、道路、橋梁、軌道、ビル、護岸、上下水道等のコンクリート構造物の充填材として、また、それらの補修材として用いることができる。

発明を実施するための形態

- [0011] 本発明のコンクリート構造体用充填材は、水溶性有機モノマーの重合体及び水膨潤性粘土鉱物により形成された三次元網目構造を有する有機無機複合ヒドロゲル（A）からなるコンクリート構造体用充填材であって、耐水圧が0.2 MPa以上であるものである。
- [0012] 前記有機無機複合ヒドロゲル（A）の製造方法としては、簡便に三次元網目構造を有する有機無機複合ヒドロゲルが得られることから、水溶性有機モノマーと、水膨潤性粘土鉱物と、重合開始剤と、水とを含む分散液（a）中で、水溶性有機モノマーを重合させる方法が好ましい。得られた水溶性有機モノマーの重合体は水膨潤性粘土鉱物とともに三次元網目構造を形成し、前記有機無機複合ヒドロゲル（A）の構成要素となる。
- [0013] 前記水溶性有機モノマーとしては、特に制限されないが、（メタ）アクリルアミド基を有するモノマー、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するモノマー、ヒドロキシ基を有するアクリルモノマー等が挙げられる。
- [0014] 前記（メタ）アクリルアミド基を有するモノマーとしては、例えば、アクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、N，N－ジエチルアクリルアミド、N－メチルアクリルアミド、N－エチルアクリルアミド、N－イソプロピルアクリルアミド、N－シクロプロピルアクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N，N－ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、メタクリルアミド、N，N－ジメチルメタクリルアミド、N，N－ジエチルメタクリルアミド、N－メチルメタクリルアミド、N－エチルメタクリルアミド、N－イソプロピルメタクリルアミド、N－シクロプロピルメタクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N，N－ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド等が挙げられる。
- [0015] 前記（メタ）アクリロイルオキシ基を有するモノマーとしては、例えば、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシメチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート等が挙げられる。

[0016] 前記ヒドロキシル基を有するアクリルモノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

[0017] これらの中でも、溶解性及び得られる有機無機複合ヒドロゲルのコンクリート付着性及び耐水圧性能の観点から、（メタ）アクリルアミド基を有するモノマーを用いることが好ましく、アクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、N，N－ジエチルアクリルアミド、N－イソプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリンを用いることがより好ましく、N，N－ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリンを用いることがさらに好ましく、重合が進行しやすい観点から、N，N－ジメチルアクリルアミドが特に好ましい。

[0018] なお、上述の水溶性有機モノマーは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0019] 前記分散液（a）中の水溶性有機モノマーの含有量は、1～50質量%であることが好ましく、5～30質量%であることがより好ましい。水溶性有機モノマーの含有量が1質量%以上であると、力学物性に優れるヒドロゲルを得ることができることから好ましい。一方、水溶性有機モノマーの含有量が50質量%以下であると、分散液の調製が容易にできることから好ましい。

[0020] 前記水膨潤性粘土鉱物は、上記水溶性有機モノマーの重合体とともに三次元網目構造を形成し、有機無機複合ヒドロゲルの構成要素となる。

[0021] 水膨潤性粘土鉱物としては、特に制限されないが、水膨潤性スメクタイト、水膨潤性雲母等が挙げられる。

[0022] 前記水膨潤性スメクタイトとしては、例えば、水膨潤性ヘクトライト、水膨潤性モンモリロナイト、水膨潤性サポナイト等が挙げられる。

[0023] 前記水膨潤性雲母としては、例えば、水膨潤性合成雲母等が挙げられる。

[0024] これらの中でも、分散液の安定性の観点から、水膨潤性ヘクトライト、水膨潤性モンモリロナイトを用いることが好ましく、水膨潤性ヘクトライトを

用いることがより好ましい。

[0025] 前記水膨潤性粘土鉱物は、天然由来のもの、合成されたもの、および表面を修飾されたものを用いることもできる。表面を修飾された水膨潤性粘土鉱物としては、例えば、ホスホン酸変性合成ヘクトライト、フッ素変性合成ヘクトライト等が挙げられるが、得られる有機無機複合ヒドロゲルのコンクリート付着性及び耐水圧性の観点から、ホスホン酸変性合成ヘクトライトを用いることが好ましい。

[0026] なお、上述の水膨潤性粘土鉱物は単独で用いても、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

[0027] 前記分散液（a）中の水膨潤性粘土鉱物の含有量は、1～20質量%であることが好ましく、2～10質量%であることがより好ましい。水膨潤性粘土鉱物の含有量が1質量%以上であると、力学物性に優れるヒドロゲルを合成できることから好ましい。一方、水膨潤性粘土鉱物の含有量が20質量%以下であると、分散液の調製が容易にできることから好ましい。

[0028] 前記重合開始剤としては、特に制限されないが、水溶性の過酸化物、水溶性のアゾ化合物等が挙げられる。

[0029] 前記水溶性の過酸化物としては、例えば、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、t-ブチルヒドロペルオキシド等が挙げられる。

[0030] 前記水溶性のアゾ化合物としては、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）2塩酸塩、4, 4'-アゾビス（4-シアノバレリン酸）等が挙げられる。

[0031] これらの中でも、水膨潤性粘土鉱物との相互作用の観点から、水溶性の過酸化物を用いることが好ましく、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウムを用いることがより好ましく、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウムを用いることがさらに好ましい。

[0032] なお、上述の重合開始剤は単独で用いても、2種以上を組み合わせで用い

てもよい。

[0033] 前記分散液（a）中の前記水溶性有機モノマーに対する前記重合開始剤のモル比（重合開始剤／水溶性有機モノマー）は、好ましくは0.01以上であり、より好ましくは0.02～0.1であり、さらに好ましくは0.04～0.1である。

[0034] 前記分散液（a）中の重合開始剤の含有量は、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～10質量%であることがより好ましい。重合開始剤の含有量が0.1質量%以上であると、空気雰囲気下でも有機モノマーの重合が可能となることから好ましい。一方、重合開始剤の含有量が10質量%以下であると、分散液が重合前に凝集せずに使用することができて、取扱性が向上することから好ましい。

[0035] 前記分散液（a）は、水溶性有機モノマー、水膨潤性粘土鉱物、重合開始剤、及び水を含有するが、必要に応じて、有機溶媒、触媒、有機架橋剤、防腐剤、増粘剤等をさらに含んでいてもよい。

[0036] 前記有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール等のアルコール化合物；エチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル化合物；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物などが挙げられる。

[0037] これらの中でも、水膨潤性粘土鉱物の分散性の観点から、アルコール化合物を用いることが好ましく、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールを用いることがより好ましく、メタノール、エタノールを用いることがさらに好ましい。

[0038] なお、これらの有機溶媒は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] 前記触媒は、水溶性有機モノマーを重合する際に、重合速度を増大させる機能を有する。

[0040] 前記触媒としては、特に制限されないが、3級アミン化合物、チオ硫酸塩

、アスコルビン酸類等が挙げられる。

[0041] 前記3級アミン化合物としては、例えば、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、3-ジメチルアミノプロピオニトリル等が挙げられる。

[0042] 前記チオ硫酸塩としては、例えば、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム等が挙げられる。

[0043] 前記アスコルビン酸類としては、例えば、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0044] これらの中でも、分散液の安定性の観点から、3級アミン化合物を用いることが好ましく、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを用いることがより好ましい。

[0045] なお、上述の触媒は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0046] 触媒を用いる場合における前記分散液(a)中の触媒の含有量は、0.01~1質量%であることが好ましく、0.05~0.5質量%であることがより好ましい。触媒の含有量が0.01質量%以上であると、得られるヒドロゲルの有機モノマーの合成を効率よく促進できることから好ましい。一方、触媒の含有量が1質量%以下であると、分散液が重合前に凝集せずに使用することができて、取扱性が向上することから好ましい。

[0047] 前記分散液(a)の調製方法としては、例えば、水溶性有機モノマー、水膨潤性粘土鉱物、重合開始剤、水等を一括で混合する方法；水溶性有機モノマーを含有する分散液(a1)と重合開始剤を含有する溶液(a2)とを別の分散液又は溶液として調製し、使用直前に混合する多液混合方法等が挙げられるが、分散性、保存安定性、粘度制御等の観点から、多液混合方法が好ましい。

[0048] 前記水溶性有機モノマーを含有する分散液(a1)としては、例えば、水溶性有機モノマー及び水膨潤性粘土鉱物を混合した分散液等が挙げられる。

[0049] 前記重合開始剤を含有する溶液(a2)としては、例えば、重合開始剤と

水とを混合した水溶液等が挙げられる。

[0050] 前記有機無機複合ヒドロゲルは、前記分散液（a）中で、水溶性有機モノマーを重合させることにより得られるが、重合方法については、特に制限されず、公知の方法によって行うことができる。具体的には、加熱や紫外線照射によるラジカル重合、レドックス反応を利用したラジカル重合等が挙げられる。

[0051] 重合温度としては、10～80℃であることが好ましく、20～80℃であることがより好ましい。重合温度が10℃以上であると、ラジカル反応が連鎖的に進行できることから好ましい。一方、重合温度が80℃以下であると、分散液中に含まれる水が沸騰せずに重合できることから好ましい。

[0052] 重合時間としては、重合開始剤や触媒の種類によって異なるが、数十秒～24時間の間で実施される。特に、加熱やレドックスを利用するラジカル重合の場合は、1～24時間であることが好ましく、5～24時間であることがより好ましい。重合時間が1時間以上であると、水膨潤性粘土鉱物と水溶性有機モノマーの重合物が三次元網目を形成できることから好ましい。一方、重合反応は24時間以内にほぼ完了するので、重合時間は24時間以下が好ましい。

[0053] 本発明のコンクリート構造体用充填材の製造方法としては、複雑形状部等にも容易に充填することができ、土木工事現場や建築工事現場等での作業性がより向上することから、前記分散液（a）をコンクリート構造体の間隙又は表面上に注入し、間隙内又は表面上で前記有機無機複合ヒドロゲル（A）を生成させる方法が好ましい。

[0054] 本発明のコンクリート構造体用充填材は、コンクリートとの親和性により毛細管現象で多孔質に入り密着する。また、湿潤面では、その高い吸水性から濃度勾配を平準化するように多孔質に入り密着すると考えられる。

[0055] 本発明のコンクリート構造体用充填材は、地下水等の漏水による背水圧、及び水路からの漏水の圧力に耐える必要性から、耐水圧が0.2MPa以上であることが重要であり、0.3MPa以上であることが好ましく、0.4

MPa以上であることがより好ましい。耐水圧の上限は特に制限されるものではないが、コンクリート構造体の季節変動による伸縮に対して、コンクリートと密着して柔軟に追従できることから10MPa以下であることが好ましい。

[0056] ここで、本発明の耐水圧は、JIS A 1404：2015 建築用セメント透水試験に準じた方法で測定されたものである。

[0057] 本発明のコンクリート構造体用充填材は、地下水等の漏水による背水圧、及び水路からの漏水の圧力に耐える必要性から、破断強度が0.2MPa以上であることが好ましく、0.3MPa以上であることが好ましく、0.4MPa以上であることがさらに好ましい。破断強度の上限は特に制限されるものではないが、コンクリート構造体の季節変動による伸縮に対して、コンクリートと密着して柔軟に追従できることから10MPa以下であることが好ましい。

[0058] ここで、本発明の破断強度は、JIS A 1439：2010 建築用シーリング材の試験方法 5.20 引張接着性試験に準じた方法で測定されたものである。

[0059] 本発明のコンクリート構造体用充填材が、コンクリート湿潤面への付着性に優れ、また耐水圧性に優れることの理由は必ずしも明らかではないが、本形態に係る有機無機複合ヒドロゲルが親水性に優れることから、コンクリート表面上に存在する多孔質部分に隙間無く充填されていることにより、コンクリートと有機無機複合ヒドロゲルとの接触面積が非常に大きくなる、いわゆるアンカー効果を発現しているからと推測される。

[0060] 本発明のコンクリート構造体用充填材は、作業性に優れ、難燃性であり、コンクリート湿潤面への付着性、耐水圧性等の各種物性に優れることから、トンネル、道路、橋梁、軌道、ビル、護岸、上下水道等のコンクリート構造物の充填材として、また、それらの補修材として用いることができる。

実施例

[0061] 以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。

[0062] (実施例1)

純水100g中に、N,N-ジメチルアクリルアミド（以下、「DMAA」と略記する。）20g、水膨潤性合成ヘクトライト（ビックケミー・ジャパン株式会社製、「ラポナイトRD」）4.8gを混合攪拌して分散液（a1-1）を調製した。また純水10g中に、ペルオキシ二硫酸ナトリウム（以下、「NPS」と略記する。）0.5gを混合攪拌してNPS水溶液（a2-1）を調製した。さらに純水10g中に、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下、「TEMED」と略記する。）80 μ Lを混合攪拌し、均一なTEMED水溶液を調製した。

次いで、分散液（a1-1）とNPS水溶液（a2-1）の質量比〔（a1-1）／（a2-1）〕が10となるように混合し、分散液（a-1）を得た。

[0063] [湿潤面付着性の評価]

モルタル平板（50mm×50mm×10mm）2枚を室温にて、あらかじめ24時間水に浸漬しておき、取り出した後に表面に付着した水滴を軽く拭き取った。この2枚のモルタル板を50mm×50mmの面同士が平行になるように並べて、その間に12mm幅のポリプロピレン製スペーサーを2ヶ挿入した。2ヶのスペーサーの距離を12mm開け、ヒドロゲルを充填する空間を作製して、モルタル板とスペーサー全体をアルミテープで固定した。次いで、上記で調製した分散液（a-1）110gに上記で調製したTEMED水溶液を全量混合し、十分に攪拌した後、2枚のモルタル間に充填して24時間静置したところ、強靱なヒドロゲルが形成され、コンクリート構造体用充填材、及びモルタルーゲルーモルタル構造体を得た。

この構造体を用いてJIS A 1439：2010建築用シーリング剤の試験方法に準じて、引張試験を実施し、下記の基準により湿潤面付着性を評価した。

◎：0.4MPa以上

○：0.2MPa以上0.4MPa未満

×：0.2 MPa 未満又はゲルが脆いため測定不能

[0064] [耐水圧性の評価]

分散液（a-1）110gにTEMED水溶液を全量混合し、十分に攪拌した後、直径100mm、厚さ100mmの円柱の中心部直径26mm部分が中空になっているコンクリート円柱の中空部分に充填して24時間静置することにより、コンクリート構造体用充填材、及びゲルーコンクリート構造体を得た。

この構造体を用いて、JIS A 1404：2015建築用セメント透水試験に準じた方法で、円柱の天面全体に水で加圧し、ゲルが破損することなく、円柱の底面に水の浸入が起こらない水圧を測定し、下記の基準により評価した。

◎：0.4 MPa 以上

○：0.2 MPa 以上0.4 MPa 未満

×：0.2 MPa 未満又はゲルが脆いため測定不能

[0065] （実施例2）

水溶性有機モノマーを、DMAAの代わりにアクリロイルモルフォリン（以下、「ACMO」と略記する。）と用いたこと以外は実施例1と同様にし、分散液（a1-2）を調製した後、コンクリート構造体用充填材、及びモルタルーゲルーモルタル構造体を作製し、湿潤面付着性及び耐水圧性を評価した。

[0066] （実施例3）

水膨潤性粘土鉱物を、ラポナイトRDの代わりに、ホスホン酸変性合成ヘクトライト（ビックケミー・ジャパン株式会社製、「ラポナイトRDS」）を用いたこと以外は実施例1と同様にし、分散液（a1-3）を調製した後、コンクリート構造体用充填材、及びモルタルーゲルーモルタル構造体を作製し、湿潤面付着性及び耐水圧性を評価した。

[0067] （実施例4）

水溶性有機モノマーを、DMAAの代わりにACMOとし、水膨潤性粘土

鉱物を、ラポナイトRDの代わりに、ホスホン酸変性合成ヘクトライト（ビックケミー・ジャパン株式会社製、「ラポナイトRDS」）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、分散液（a1-4）を調製した後、コンクリート構造体用充填材、及びモルタルーゲルーモルタル構造体を作製し、湿潤面付着性及び耐水圧性を評価した。

[0068]（比較例1）

純水100g中に、DMAA20g、NPSO.5gを混合攪拌し、均一溶液を調製した。さらに均一溶液にTEMED80μLを追加して混合攪拌し、室温で静置したところ、ポリN,N-ジメチルアクリルアミド水溶液が得られた。この水溶液に、ラポナイトRD4.8gを混合攪拌したところ、白色に懸濁した粘稠な液体（r-1）が得られた。

この粘稠な液体（r-1）を実施例1と同様に、2枚のモルタル間に充填し、24時間後に観察したところ、ゼリー状の非常に弱いゲルが形成されていたが、2枚のモルタルを手で持ち、わずかに延伸したところ、直ちにゲルは破壊してしまい、ゲルとコンクリートの付着性を測定することは不可能であった。

また、粘稠な液体（r-1）を実施例1と同様に、中空のコンクリート円柱に充填して24時間静置したところ、中空部分にゼリー状の非常に弱いゲルが形成されていた。このゲルをガラス棒で軽く押すと容易にゲルが破壊し、得られたゲルの耐水圧性を測定することは不可能であった。

[0069] 実施例1～4及び比較例1の評価結果を表1に示す。

[0070] [表1]

表1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
水溶性有機モノマー	DMAA	ACMO	DMAA	ACMO	DMAA重合体とRDの混合物
水膨潤性粘土鉱物	RD	RD	RDS	RDS	
湿潤面付着性 (MPa)	◎ 0.4	◎ 0.4	○ 0.35	○ 0.3	× 測定不可
耐水圧性 (MPa)	◎ 0.5	◎ 0.4	○ 0.3	○ 0.3	× 測定不可

[0071] 実施例 1 の本発明のコンクリート構造体用充填材は、湿潤面付着性、耐水圧性に優れることが確認された。

[0072] 一方、比較例 1 は水溶性有機モノマーの重合体及び水膨潤性粘土鉱物の混合物を用いた例であるが、ゲルの強靱性が著しく劣り、湿潤面付着性及び耐水圧性を評価することができなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性有機モノマーの重合体及び水膨潤性粘土鉱物により形成された三次元網目構造を有する有機無機複合ヒドロゲル（A）からなるコンクリート構造体用充填材であって、耐水圧が0.2 MPa以上であることを特徴とするコンクリート構造体用充填材。
- [請求項2] 前記有機無機複合ヒドロゲル（A）が、水溶性有機モノマー、水膨潤性粘土鉱物、重合開始剤、及び水を必須原料とするものである請求項1記載のコンクリート構造体用充填材。
- [請求項3] 請求項1又は2記載のコンクリート構造体用充填材がコンクリート構造物の間隙又は表面上に充填されたことを特徴とするコンクリート構造体。
- [請求項4] 前記有機無機複合ヒドロゲル（A）を、コンクリート構造物の間隙内又は表面上で生成させることを特徴とする請求項1又は2記載のコンクリート構造体用充填材の製造方法。
- [請求項5] 請求項4記載の製造方法により得られた充填材によりコンクリート構造物の間隙を充填されたことを特徴とするコンクリート構造体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L101/14 (2006.01) i, C04B41/60 (2006.01) i, C08K3/34 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L101/14, C04B41/60, C08K3/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-53762 A (KAWAMURA INST OF CHEM RES) 19 February 2002, claims, paragraphs [0002], [0028], [0029], [0034], [0059], [0060], examples, comparative examples & US 2001/0049413 A1, claims, paragraphs [0004], [0041], [0045], [0066]-[0068], examples, comparative examples & EP 1160286 A1	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24.10.2018	Date of mailing of the international search report 06.11.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034367

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-270048 A (KAWAMURA INST OF CHEM RES) 19 November 2009, claims, paragraph [0030] (Family: none)	1-5
Y	JP 2010-254800 A (KAWAMURA INST OF CHEM RES) 11 November 2010, claims, paragraphs [0002], [0031], synthetic examples (Family: none)	1-5
Y A	JP 2009-275116 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 26 November 2009, claims, paragraphs [0003], [0006], [0082] (Family: none)	4, 5 1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/14(2006.01)i, C04B41/60(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/14, C04B41/60, C08K3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-53762 A（財団法人川村理化学研究所）2002.02.19, 特許請求の範囲, [0002], [0028], [0029], [0034], [0059], [0060], 実 施例, 比較例 & US 2001/0049413 A1, 特許請求の範囲, [0004], [0041], [0045], [0066]-[0068], 実施例, 比較例 & EP 1160286 A1	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.10.2018

国際調査報告の発送日

06.11.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤井 勲

4 J

1201

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-270048 A (財団法人川村理化学研究所) 2009. 11. 19, 特許請求の範囲, [0030] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2010-254800 A (財団法人川村理化学研究所) 2010. 11. 11, 特許請求の範囲, [0002], [0031], 合成例 (ファミリーなし)	1-5
Y A	JP 2009-275116 A (電気化学工業株式会社) 2009. 11. 26, 特許請求の範囲, [0003], [0006], [0082] (ファミリーなし)	4, 5 1-3