(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4290226号
(P4290226)
(45)発行日　平成21年7月1日(2009.7.1)　(24)登録日　平成21年4月10日(2009.4.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C04B 18/04	(2006.01)	C04B	18/04	
C04B 20/04	(2006.01)	C04B	20/04	
C04B 24/18	(2006.01)	C04B	24/18	Z
C04B 24/22	(2006.01)	C04B	24/22	Z
C04B 24/26	(2006.01)	C04B	24/26	E

請求項の数 3　(全 7 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平11-545681
(86)(22)出願日　平成11年3月12日(1999.3.12)
(65)公表番号　特表2001-524924(P2001-524924A)
(43)公表日　平成13年12月4日(2001.12.4)
(86)国際出願番号　PCT/NO1999/000086
(87)国際公開番号　WO1999/046217
(87)国際公開日　平成11年9月16日(1999.9.16)
審査請求日　平成14年10月31日(2002.10.31)
(31)優先権主張番号　19981106
(32)優先日　平成10年3月12日(1998.3.12)
(33)優先権主張国　ノルウェー(NO)

(73)特許権者
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
ドイツ連邦共和国　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
(74)代理人
弁理士　葛和　清司
(72)発明者　ソルスビック，ロニー
ノルウェー王国　Ｎ―５３４６　オーゴットネス

審査官　末松　佳記

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多孔性材料およびそれから製造されるセメント組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
耐火性及び耐熱性セメント組成物を製造する方法であって、粗シェルサンドをその水及び有機物の含量を除くのに充分な時間及び温度であって、３００℃を越えない温度で加熱し、最大で１５ｍｍの粒子サイズ及び容量で１０～２５％の多孔性を有するシェルサンドとし、該シェルサンドと少なくとも１種類の水硬性結合剤とを混合してなる、前記方法。
【請求項２】
耐火性および耐熱性セメント組成物がさらに作業性改善混和剤を混合する工程を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
耐火性および耐熱性セメント組成物が吹き付け工法のために用いられる、請求項２に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
本発明は、シェルサンド（ｓｈｅｌｌ　ｓａｎｄ）の処理方法およびセメント製品において、このように製造されるシェルサンドの用途に関する。
本明細書において、“シェルサンド”という用語はまた、サンゴ砂およびサンゴ、軟体動物等の海洋動物起源の基本的に石灰質材料の他の細かく分割された粒子を含む。シェルサンドの化学的組成は、典型的には炭酸カルシウム（方解石、アラゴナイトそしてヴァテライト）と有機物の混合物プラス海塩である。それは鉱物（シリカ）砂より比重が低く、本来備わっている多孔性により軽くなっている。

シェルサンドは、以前軽量コンクリートおよび滑らない表面物のようなセメント組成物に使用されてきた。本発明は、適切に加工されたシェルサンドが予想外且つ極めて価値ある結果を与えるという事実に基づく。以前の適用で使用されたシエルサンドは、所望のふるいのサイズまで細かく粉砕され、次いで水を飛ばし、存在する有機材料を分解するため３５０℃近辺まで加熱された。しかし、この加熱はまた、シェルサンドの自然な弾力性と多孔性の大部分を無くす効果を有する。そのようなシェルサンドは、高度な火耐性および熱耐性をもつセメント組成物の製造において使用できるということが見つけられたので、弾力性と多孔性を高度に残すようにすることが本発明の重要な特徴である。

従って、本発明は、シェルサンドの本来備わっている多孔性の実質的にすべてを維持しながら、実質的にすべての水および有機の内容物を除くために充分な時間３００℃より低い温度でシェルサンドを加熱することを含むシェルサンドの製造方法を提供する。このような処理方式は、以前使用されておらず、それは特異なパラメータと性質を有するすぐに使用できるシェルサンドを生じる。本発明は従ってまた、最大で１５ｍｍの粒子サイズそして容量で１０－２５％の多孔性を有する乾燥シェルサンドを提供する。

現在入手可能なシェルサンドは一般的に、最大で１ｍｍの粒子サイズそして５％より高くない多孔性を有する。

本発明に記載のシェルサンドを製造する方法は、公知技術の方法と対照的に低い温度で適切な時間加熱することからなる。加熱段階の前に、海塩およびいくらかの有機物を除くためにシェルサンドを新しい水で任意に洗う。多くの場合、これをすることは重要ではないが、鉄金属、例えばコンクリートまたはセメントと一緒に使用される強化スチールと共にシェルサンドを使用する場合になされるべきで、なぜなら塩が腐食をおこし、早期の欠陥になるからである。

シェルサンドを、好ましくは３００℃より高くない温度に加熱する。従来技術で使用されるよりもたった５０℃低いこの温度で、残存する多孔性にかなりの違いが観察されることは驚くべきことである。好ましくは、温度は２５０℃を超えてはいけない。本発明の利点は、もっと低い温度で与えられるが、９５－１２０℃より低くならないようにすることが好ましく、１００℃はこの低い範囲の特に有用な最高温度であることが見つかった。当然、温度は低い程、残存する多孔性の程度は高いが、必要な加熱時間が長い。加熱は、従来技術で知られているいかなる便利な方法によっても行うことができ、１つの便利な装置は、適切な温度に予め温められた回転乾燥機である。

必要な加熱時間は、与えられるどの温度および与えられるどのシェルサンドに対しても、簡単な実験によって当業者により容易に決定できる。３００℃の最高温度の場合、加熱時間は１０分より長くすべきではなく、３－７分程度のより短い時間が用いられる（５分がこの範囲の有用な時間である）。より低い温度が所望であるかまたは必要であるならば、時間はより長く、１時間までが典型的である。これらの温度でより長く加熱することは可能であるが、それでは製法の経済性がより不利になる。

加熱が終わると、必要なら、シェルサンドを適切なサイズに小さくする。理想的には、粒子サイズは、１５ｍｍより大きくなく、好ましくは６－１０ｍｍより大きくなく、最も好ましくは大部分の粒子のサイズが８ｍｍより大きくないようにすべきである。

この製法により生産されるシェルサンドは、１０－２５％，好ましくは１５％と２５％の間の気孔容量をもつ軽い、空気の入った材料である。上記の加熱は、シェルサンド中の水の少なくともほとんど、そして多くの場合全てを飛ばし、材料は乾燥した感じになろう。しかし、いくつかの場合、保存中に望ましくない程度の反応がおこることなしには、乾燥モルタル組成物中のセメントと混合できない程充分の水がシェルサンド中に残っていてもよい。最後の水の除去は、穏やかな加熱を用い（例えば、室温より少し高い温度で）、好ましくは撹拌または強制排気を組み合わせる技術上知られている方法により達成できる。従って、例えば、回転乾燥を用いれば、上記の加熱後、低温での回転の時間を設けることができる。

シェルサンドはセメント組成物に使用できる。本発明は従って、少なくとも１つの水硬性結合剤と上記シェルサンドを含むセメント組成物を提供する。そのようなセメント組成物

は、ブロック、パイプまたは他の所望の形に成形したり、さもなくば組み立てられる、例えば、コンクリートであり得る。上記シエルサンドの存在が、硬化組成物に優れた柔軟性と驚くべき高度な耐火性と耐熱性とを与える。

水硬性結合剤は、技術上公知のいかなる水硬性材料であってもよい。それは、例えば、ポルトランドセメント、高アルミナセメント、スラグセメント、耐硫酸塩セメントまたは他の標準的な種類、またはこれらの種類の混合物であってもよい。適当な１つのセメントまたは複数のセメントの選択は、完全に当技術の範囲であり、各適用に対して容易に決定できる。

骨材は、セメント組成物の正常な成分であり、技術上公知のいかなる骨材も、本発明のセメント組成物において使用してよい。技術上使用される骨材は、極めて細かい砂から粗い岩片にまたがり、砂はモルタル中、そしてより粗い骨材はコンクリート中で使用される。

期待される効果を得るために、このセメント組成物に技術上知られている量の公知混和剤を加えてもよい。例としては、以下を含むが、なんら限定されるものではなく、即ち

－　β－ナフタレンスルホネート－ホルムアルデヒド縮合物（ＢＮＳ）、リグニンスルホン酸塩およびカルボン酸塩等の作業性改善混和剤および減水混和剤；

－　塩化カルシウム（塩化物がだめでない場合）およびトリエタノールアミン等の急結剤；

－　典型的には、長さ１０－２０ｍｍ程度のガラス繊維、鋼繊維またはプラスチック繊維等の強化繊維。

本発明と関連して使用するための特に良い作業性改善混和剤は、欧州公開出願第０３０６４４９号、ドイツ公開公報第４１４２３８８号およびＰＣＴ出願ＷＯ　９７／３９０３７に記載されているアルコキシル化スチレン－マレイン酸無水物共重合体のタイプ、そして欧州公開出願第０７５３４８８号に記載されているカルボキシル化アクリル酸共重合体のタイプである。

本発明のシェルサンドの特に有用な適用は、モルタル組成物の製造においてである。そのような組成物は、トンネルのいくつかの火災の調査の結果、特にチャンネルトンネルでは、コンクリート覆工が以前考えられていたほど火を通さないわけではないこと、およびひどくて時々潜在的に災難を引き起こすクラッキングが生じ得ることが見い出され、特にトンネルを掘る工業にとって大きな関心になった。本発明は、少なくとも１つの水硬性結合剤および上記シェルサンドを含む耐火性モルタル組成物または耐熱性モルタル組成物を提供する。

本発明はまた、上記のようなシェルサンドを含むモルタル組成物の適用を含む耐火性または耐熱性のあるコンクリート基材を提供する方法を提供する。

モルタルは一般的に、細骨材、典型的には鉱物（石英）砂を含み、そして本発明のモルタルはこのような砂を含有する。しかし、熱および火に対する最良の効果は、存在する唯１つの骨材が上記のようなシェルサンドであるときに得られることが見い出された。本発明は従って、唯１つの骨材がそのようなシェルサンドである耐火性モルタル組成物または耐熱性モルタル組成物を提供する。

本発明はさらに、上記のようなシェルサンドを含むモルタル組成物の外層を有する耐火性コンクリート基材または耐熱性コンクリート基材を提供する。

本発明のモルタル組成物は、技術上知られている量の標準的などの混和剤を含有していてもよい。それらは、例えば、注いだり、こてで塗ったり、またはスプレーしたりと言ったなにか便利な方法で材料に適用できる。モルタルをスプレーするとき、これは湿式法または乾式法のいずれによってもなされる。両方の場合、急結剤をノズルに注入する。この急結剤は、普通のアルミン酸塩またはケイ酸塩のタイプであるが、好ましくは、水酸化アルミニウム、ヒドロキシ硫酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウム等のアルミニウム化合物に基づく新しいアルカリを含まないタイプのものである。特に好ましい急結剤は、欧州公開出願第０８１２８１２号およびＰＣＴ出願ＷＯ　９６／０５１５０に記載されているものである。

典型的なモルタル組成物は以下の組成を有する。

シェルサンド	１０００　ｋｇ
石灰	１００　〃
セメント（ポルトランド）	３００　〃
耐硫酸塩セメント	２５　〃

水をW／Ｃ比が０．４５になるよう加える。
典型的なスプレーモルタル組成物は以下の組成を有する。

シェルサンド	１０００　ｋｇ
石灰	６０　〃
ポルトランドセメント	２２５　〃
耐硫酸塩セメント	２５　〃
鋼繊維（２０ｍｍ）	２０　〃
ＢＮＳ	４．５　〃
ポリプロピレン繊維（１８ｍｍ）	１．５　〃

これを０．４のW／Ｃ比で送る。急結剤をノズルに注入する。
上記のスプレーモルタルは、９９２ｇ／ｃｍ^{3}の密度をもつ。それは、際立って耐火性且つ耐熱性であり、なんら感知できるようなクラッキングまたは裂け目もなく、標準的要求を容易に満たし、そして超えることができる。
本発明は更に、以下の具体的な実施例について述べられるが、それらになんら限定されるものではない。

シェルサンドの製造

海底からさらって得られた粗シェルサンドは２０％の測定多孔性を有する。すべての海塩類および多くの有機物を除くためにそれを真水でよく洗う。次いで、それを予め１００℃に加熱した回転乾燥機に加える。温度を迅速に２５０℃に上げ、材料をこの温度で５分間回転する。ここで、加熱を止め、材料を乾燥機中でまだ回転しながら更に１時間放冷する。シェルサンドの多孔性は１８％と測定される。それを乾燥機から出して、最大８ｍｍの粒子サイズに押しつぶす。軽くて自由に流動するこの材料は、実質的に水または有機の含量がなく、以下の実施例で試験される組成物に使用される。

耐火性の実施例

（ａ）上記に組成を記載したスプレーモルタルのサンプルを大きさ１０ｃｍ×１０ｃｍ×２ｃｍのブロックに塑造する。これらを管状の炉に置き、そして３０分の時間８００℃に加熱する。サンプルを放冷し、調べる。ブロックに目に見える変化はなく、特にそして最も重要なことには、クラックまたは変形がない。
（ｂ）直径２０ｃｍのスプレーモルタルの球状塑造物の表面の１点を１５分間溶接炎で加熱する。この段階で、サンプルは、炎のポイントから直径２ｃｍの範囲そして深さ２ｃｍまで赤熱する。炎があてられる正反対表面ポイントの温度は、１５分の終わりで約５０℃であった。放冷後、球体の状態は、加熱前のそれと区別がつかない。

モルタルの基準試験

試験は、認定工業基準であるＩＳＯ基準１１８２：１９９０（Ｅ）、ＩＭＯ　ＦＴＰＣ　Ｐａｒｔ　ＩおよびＩＭＯ　Ｒｅｓ　Ａ．７９９（１９）に従って行われる。試験に使用されるサンプルは、ＩＳＯ１１８２に記載されたものとほんの少し異なる。これらは直径４１．３ｍｍそして長さ５５ｍｍの円筒状のサンプルである。それらは、先ず炉の中、６０℃で２４時間という条件で加熱され、次いで乾燥器中で放冷される。
試験は、７５０℃に予め加熱されている垂直な開放管状炉で行われる。試験サンプルは重さを計られ、次いで炉の１番上に入れられる。それらを３０分間加熱する。この時間、サンプルの表面および中央の温度を測定し、試験サンプルは、持続する炎の徴候、即ち、炉のガス炎を取り除いた後それ自体の炎で燃え続ける材料の性質について観察される。試験の終わりに、サンプルは再び重さを計られる。
結果を以下の表１に示す。

試験結果

表 1

ＩＳＯ １１８２：１９９０（Ｅ）およびＩＭＯ Ｒｅｓ Ａ．７９９（１９）に従ったシェルサンドモルタルの試験結果

試験番号		1	2	3	4	5	平均
質量減	(%)	12,6	12,1	11,3	16,5	12,7	13,0
持続した火炎	(秒)	0	0	0	0	0	0
炉の出発温度	(°C)	747,4	739,6	744,2	742,6	745,6	743,9
最高の炉温度	(°C)	777,0	779,0	778,0	774,0	783,0	778,2
試験終了時の炉温度	(°C)	774,3	775,2	775,6	770,8	780,6	775,3
炉温度差	(°C)	2,7	3,8	2,4	3,2	2,4	2,9
試験サンプルの最高表面温度	(°C)	777,0	783,0	776,0	785,0	785,0	781,2
試験終了時の試験サンプルの表面温度	(°C)	775,9	780,4	774,4	781,4	783,6	779,1
試験サンプルの表面の温度差	(°C)	1,1	2,6	1,6	3,6	1,4	2,1
試験サンプルの中央の最高温度	(°C)	742,0	742,0	743,0	740,0	746,0	742,6
試験サンプルの中央の最終温度	(°C)	740,2	739,7	740,8	739,2	745,5	741,1
サンプルの中央の温度差	(°C)	1,8	2,3	2,2	0,8	0,5	1,5
実験記録ファイル名		9747101	9747102	9747103	9747104	9747105	

ＩＳＯ １１８２：１９９０（Ｅ）によれば、材料は、もし以下の様であれば、非燃焼性

であると考えられる。即ち、
（ａ）炉の熱電対からの５つの最大値の平均が、試験の終わりの最終炉温度の上昇に比べて摂氏５０度を超える温度の上昇を示さない、即ち材料がそれ自
体燃えることによって温度を、炉のそれより５０度を超えて上昇させない。
（ｂ）火炎の持続時間の５回の測定の平均が２０秒を超えない。そして、
（ｃ）検査後において、５つの試験サンプルの平均重量減が、最初の質量の５０％を超えない。
ＩＭＯ　ＲＥＳ．　Ａ．７９９（１９）に従った分類の基準は以下の通りである。即ち、
（ａ）炉の熱電対からの５つの最大値の平均が、試験の終わりの最終炉温度を摂氏３０度を大きく超えない。
（ｂ）試験サンプルの表面の熱電対からの５つの最大値の平均が、試験の終わりの最終炉温度を摂氏３０度より大きく超えて、上昇しない。そして、
（ｃ）検査後において、５つの試験サンプルの平均重量減は、最初の質量の５０％より大きくない。
表１の結果から、本発明記載のモルタル組成物がこれらの要求を簡単に凌ぐことを見ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI	
C04B 28/02	***(2006.01)***	C04B 28/02	
C04B 38/08	***(2006.01)***	C04B 38/08	B
C04B 111/28	*(2006.01)*	C04B 111:28	

(56)参考文献 特開平09－165252（JP，A）
特開平06－088304（JP，A）
特開平04－118063（JP，A）
特開平01－148741（JP，A）
米国特許第04875938（US，A）
米国特許第01737906（US，A）
米国特許第01716749（US，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)
C04B 7/00 - 28/36
C04B 38/00 - 38/10
B02C 21/00 - 21/02