

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7307055号

(P7307055)

(45)発行日 令和5年7月11日(2023.7.11)

(24)登録日 令和5年7月3日(2023.7.3)

(51)国際特許分類

F I

C 0 4 B 24/12 (2006.01)

C 0 4 B

24/12

A

C 0 4 B 24/30 (2006.01)

C 0 4 B

24/30

C

C 0 4 B 22/10 (2006.01)

C 0 4 B

22/10

C 0 4 B 22/08 (2006.01)

C 0 4 B

22/08

Z

C 0 4 B 24/26 (2006.01)

C 0 4 B

24/26

D

請求項の数 17 (全36頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-522024(P2020-522024)

(86)(22)出願日 平成30年10月18日(2018.10.18)

(65)公表番号 特表2021-500296(P2021-500296  
A)

(43)公表日 令和3年1月7日(2021.1.7)

(86)国際出願番号 PCT/EP2018/078576

(87)国際公開番号 WO2019/077050

(87)国際公開日 平成31年4月25日(2019.4.25)

審査請求日 令和3年10月18日(2021.10.18)

(31)優先権主張番号 17197480.1

(32)優先日 平成29年10月20日(2017.10.20)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
欧州特許庁(EP)

(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 Resea

rch &amp; Technology Gm

bH

ドイツ連邦共和国 デー - 8 3 3 0 8 ト

ロストベルク、ドクトル - アルベルト -

フランク - シュトラッセ 3 2

Dr. - Albert - Frank - S

trasse 3 2, D - 8 3 3 0 8

Trostberg, Germany

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ

インハルト

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セメント質系のための凝結制御組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) アミン - グリオキシル酸縮合物、

b) (i) ボレート源および (ii) カーボネート源のうち少なくとも1種、ここで、カーボネート源は、 $0.1 \text{ g L}^{-1}$  以上の水溶解度を有する無機カーボネート、および有機カーボネートから選択されるを含み、かつ、成分 b) に対する成分 a) の重量比は、 $10 : 1 \sim 1 : 100$  の範囲である、セメント質系のための凝結制御組成物。

【請求項 2】

前記凝結制御組成物が、水性系であり、 $6.5$  以上の pH を有するか、または前記凝結制御組成物が、粉末であり、水を粉末に添加することにより前記粉末から水性系が形成されている場合、 $6.5$  以上の pH を発現する、請求項 1 記載の凝結制御組成物。

【請求項 3】

前記アミン - グリオキシル酸縮合物が、メラミン - グリオキシル酸縮合物、尿素 - グリオキシル酸縮合物、メラミン - 尿素 - グリオキシル酸縮合物、およびポリアクリルアミド - グリオキシル酸縮合物から選択される、請求項 1 または 2 記載の凝結制御組成物。

【請求項 4】

 $0.1 \text{ g L}^{-1}$  以上の水溶解度を有する前記無機カーボネートが、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムおよび炭酸マグネシウムから選択される、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の凝結制御組成物。

10

20

## 【請求項 5】

前記有機カーボネートが、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンから選択される、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の凝結制御組成物。

## 【請求項 6】

前記ボレート源が、ホウ砂、ホウ酸およびテトラホウ酸ナトリウムから選択される、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の凝結制御組成物。

## 【請求項 7】

- カルボキシル基のミリ当量の数値が、 $5.00 \text{ meq/g}$  以上であるポリカルボン酸またはその塩、

- 2 個または 3 個のホスホネート基を含み、かつカルボキシル基を含まないホスホネート、

- ヒドロキシカルボン酸またはその塩

から選択される成分をさらに含む、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の凝結制御組成物。

## 【請求項 8】

前記カルボキシル基のミリ当量の数値が、 $5.00 \sim 15.00 \text{ meq/g}$  である、請求項 7 記載の凝結制御組成物。

## 【請求項 9】

前記ポリカルボン酸が、ホスホノアルキルカルボン酸、アミノカルボン酸および分子量  $1000 \sim 30000 \text{ g/mol}$  の範囲である高分子カルボン酸から選択される、請求項 7 または 8 記載の凝結制御組成物。

## 【請求項 10】

分散剤をさらに含む、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の凝結制御組成物。

## 【請求項 11】

前記分散剤が、

- ペンダントセメント固定基およびポリエーテル側鎖が結合した炭素含有骨格を有する 形ポリマー

- 加水分解するとセメント固定基を放出するペンダント加水分解性基およびポリエーテル側鎖が結合した炭素含有骨格を有する非イオン性 形ポリマー

- スルホン化されたメラミン - ホルムアルデヒド縮合物

- リグノスルホネート

- スルホン化されたケトン - ホルムアルデヒド縮合物

- スルホン化されたナフタレン - ホルムアルデヒド縮合物

- ホスホネート含有分散剤

- カチオン (コ) ポリマー

からなる群から選択される 1 以上である、請求項 10 記載の凝結制御組成物。

## 【請求項 12】

前記ホスホネート含有分散剤は、少なくとも 1 個のポリアルキレングリコール単位を含む、請求項 11 記載の凝結制御組成物。

## 【請求項 13】

少なくとも 1 種の水硬性バインダーおよび / または潜在水硬性バインダーと、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の凝結制御組成物とを含む、建設材料用組成物。

## 【請求項 14】

前記水硬性バインダーが、ポルトランドセメント、アルミン酸カルシウムセメントおよびスルホアルミン酸塩セメントから選択される、請求項 13 記載の建設材料用組成物。

## 【請求項 15】

前記潜在水硬性バインダーが高炉スラグである、請求項 13 記載の建設材料用組成物。

## 【請求項 16】

水硬性バインダーが含まれており、クリンカーの重量を基準としたスルフェートの重量パーセントが  $4 \sim 14 \text{ 重量\%}$  である、請求項 14 記載の建設材料用組成物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 17】

少なくとも1種の水硬性バインダーおよび/または潜在水硬性バインダーを含有する水性組成物のオープンタイムを延ばすための、請求項1から12までのいずれか1項記載の凝結制御組成物の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、セメント質系のための凝結制御組成物、および凝結制御組成物を含む建設材料用組成物に関する。

## 【0002】

分散剤は、水性スラリーまたは粉末状水硬性バインダーへと、それらのワーカビリティ、すなわち、混練性、展延性、噴霧性、圧送性または流動性を改善するために添加されることが知られている。そのような混合物は、固体凝集体の形成を防止することができ、すでに存在する粒子および水和により新たに形成された粒子を分散させ、このようにしてワーカビリティを改善することができる。この効果は、水硬性バインダー、例えば、セメント、石灰、石膏、半水和物または硬石膏を含有する建設材料用組成物の調製において利用される。粉末状バインダーをすぐに使える加工可能な形態にするためには、後の水和および硬化プロセスに必要とされ得るよりもかなり多くの練混ぜ水が必要である。後に蒸発する過剰の水によりコンクリート本体中に形成された気泡によって、機械的強度および耐久性が減少する。所定のプロセス一貫性で過剰割合の水を減少させるために、かつ/または

10

20

## 【0003】

セメント質系が水和すると、通常、エトリンガイトが急速な反応で生成される。この反応は、セメント質組成物の早期圧縮強度の発現に関与している。しかしながら、新たに形成された微小エトリンガイト結晶は、セメント質組成物のワーカビリティまたは流動性を悪化させる傾向を示す。反応を遅らせてワーカビリティを改善するために、凝結制御剤または遅延剤を組成物に添加することが知られている。遅延剤は、反応性セメント成分、特にアルミン酸塩の溶解を阻害することにより、かつ/またはカルシウムイオンをマスクングし、それにより水和反応を遅らせることにより、水和の開始を遅らせる。

30

## 【0004】

独国特許出願公開第4217181号明細書には、水硬性バインダーのための添加剤としてのメラミンとグリオキシル酸との縮合生成物が開示されている。

## 【0005】

セメント質系のためのさらなる凝結制御組成物が必要とされている。この発明において、セメント質系という用語は、潜在水硬性バインダー、好ましくは高炉スラグ、およびセメントと潜在水硬性バインダーとの混合物、好ましくはセメントと高炉スラグとの混合物を含む。

## 【0006】

セメント質系という用語は、水硬性バインダー、好ましくはセメント、より好ましくは普通ポルトランドセメント(OPC)を含むことが好ましい。

40

## 【0007】

特に、長期間用のセメント質系のワーカビリティを、早期圧縮強度を損なうことなく効果的に改善する凝結制御組成物が必要とされている。特に、これらの組成物は、十分なオープンタイム、すなわち初期凝結までの時間と、例えば経時的にスランプフローが十分であることを特徴とする、前述のオープンタイムの間の良好なワーカビリティと、迅速な凝結とを示すべきである。

## 【0008】

先の問題は、

a) アミン-グリオキシル酸縮合物、

50

b) (i) ボレート源および(ii) カーボネート源のうちの少なくとも1種、ここで、カーボネート源は、 $0.1 \text{ g L}^{-1}$  以上の水溶解度を有する無機カーボネート、および有機カーボネートから選択される

を含む、セメント質系のための凝結制御組成物により解決される。

【0009】

驚くべきことに、本発明による凝結制御組成物の成分a)およびb)は、相乗的に作用することが分かった。本発明の凝結制御組成物の優れた遅延作用により、セメント質系の所定の流動性を得るために必要な分散剤の適用量を減少させることができる。

【0010】

アミン-グリオキシル酸縮合物は、アルミン酸塩相を安定化させ、それによりアルミン酸塩相の溶解を遅くすることにより、水硬性バインダーに由来するアルミン酸塩相からエトリンサイトが形成されることを抑制すると考えられている。ボレートまたはカーボネートの供給源が存在することで、練混ぜ水がまず高濃縮されて、ボレートまたはカーボネートイオンになることが確実になる。これらのイオンは、エトリンサイトの結晶化を阻害すると考えられている。

10

【0011】

成分a)は、アミン-グリオキシル酸縮合物である。「アミン-グリオキシル酸縮合物」という用語は、グリオキシル酸と、アルデヒドに対して反応するアミノ基またはアミド基を含む化合物との縮合物を意味すると意図されている。アルデヒド反応性アミノ基またはアミド基を含む化合物の例としては、尿素、チオ尿素、メラミン、グアニジン、アセトグアニミン、ベンゾグアニミン、およびその他のアシルグアニミン、ならびにポリアクリルアミドが挙げられる。

20

【0012】

アミン-グリオキシル酸縮合物は、メラミン-グリオキシル酸縮合物、尿素-グリオキシル酸縮合物、メラミン-尿素-グリオキシル酸縮合物、またはポリアクリルアミド-グリオキシル酸縮合物であることが好ましい。尿素-グリオキシル酸縮合物が特に好ましい。

【0013】

アミン-グリオキシル酸縮合物は、グリオキシル酸と、アルデヒド反応性アミノ基またはアミド基を含む化合物とを反応させることにより得られる。グリオキシル酸は、水溶液として、またはグリオキシル酸塩、好ましくはグリオキシル酸アルカリ金属塩として使用されてもよい。同様に、アミン化合物は、塩、例えばグアニジニウム塩として使用されてもよい。一般的に、アミン化合物およびグリオキシル酸は、アルデヒド反応性アミノ基またはアミド基1個あたり、 $0.5 \sim 2$ 当量、好ましくは $1 \sim 1.3$ 当量のグリオキシル酸のモル比で反応させられる。この反応は、 $0 \sim 120$ 、好ましくは $25 \sim 105$ 、最も好ましくは $50 \sim 105$ の温度で実施される。pH値は、 $0 \sim 8$ であることが好ましい。この反応で得られる粘性生成物は、そのまま使用されても、希釈もしくは濃縮により所望の固体含量に調整されても、または、例えば、噴霧乾燥、ドラム乾燥もしくはフラッシュ乾燥により乾燥状態へと蒸発させられてもよい。

30

【0014】

一般的に、アミン-グリオキシル酸縮合物は、 $500 \sim 25000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $1000 \sim 10000 \text{ g/mol}$ 、特に好ましくは $1000 \sim 5000 \text{ g/mol}$ の範囲の分子量を有する。分子量は、実験項に詳細に示されるように、ゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC)により測定される。

40

【0015】

成分b)は、(i) ボレート源および(ii) カーボネート源のうちの少なくとも1種である。

【0016】

通常、ボレート源は、急速に溶ける安価なボレート化合物を含む。適切なボレート源としては、ホウ砂、ホウ酸およびテトラホウ酸ナトリウムが挙げられる。

【0017】

50

カーボネート源は、 $0.1 \text{ g L}^{-1}$  以上の水溶解度を有する無機カーボネートであってもよい。無機カーボネートの水溶解度は、 $25$  の水（ $\text{pH} 7$  から開始）中で求められる。これらの特性は、当業者によく知られている。無機カーボネートは、アルカリ金属カーボネート、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸リチウム、および必要な水溶解度を満たすアルカリ土類金属カーボネート、例えば炭酸マグネシウムから選択することが可能である。炭酸グアニジンが無機カーボネートとして使用することも可能であり、炭酸水素ナトリウムおよび炭酸水素カリウムも同様である。

【0018】

あるいは、カーボネート源は、有機カーボネートから選択される。「有機カーボネート」とは、炭酸エステルを表す。有機カーボネートは、セメント質系の存在下で加水分解されて、カーボネートイオンを放出する。一実施形態において、有機カーボネートは、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸グリセロール、炭酸ジメチル、ジ（ヒドロキシエチル）カーボネートまたはそれらの混合物、好ましくは、炭酸エチレン、炭酸プロピレンおよび炭酸グリセロールまたはそれらの混合物、特に炭酸エチレンおよび/または炭酸プロピレンから選択される。無機カーボネートと有機カーボネートとの混合物も同様に使用されてもよい。

10

【0019】

凝結制御組成物は、水性系であることが好ましく、 $6.5$  以上の  $\text{pH}$  を有し、または凝結制御組成物は、水性系が、水を粉末に添加することにより粉末から形成されている場合、粉末であることが好ましく、 $6.5$  以上の  $\text{pH}$  を発現する。 $\text{pH}$  は、水性系の場合および粉末の場合も、 $7.5$  以上、より好ましくは  $8.5$  以上、最も好ましくは  $9.5$  以上であることが好ましい。 $\text{pH}$  は、化合物  $b$  ) のカーボネートの安定化における役割を果たす。 $\text{pH}$  値が低い場合、カーボネートは不安定になり、二酸化炭素を形成して、凝結制御組成物から消失すると考えられる。

20

【0020】

水性系の場合、溶液、分散液またはエマルションを水性系として有することが可能であり、溶液が好ましい。水性系の含水量は、 $80$  重量%未満、より好ましくは  $60$  重量%未満であることがより好ましい。

【0021】

凝結制御組成物としての水性系の場合、 $\text{pH}$  値を求めるために以下の試験条件を使用することが好ましい： $\text{pH}$  を、 $\text{pH}$  電極により  $25$  および大気圧で測定することが好ましい。

30

【0022】

凝結制御組成物としての粉末の場合、粉末の  $\text{pH}$  値を求めるために以下の試験条件を使用することが好ましい：水を、粉末凝結制御組成物に含水量  $90$  重量%の量で添加し、好ましくは蒸留水を添加する。 $\text{pH}$  を、 $\text{pH}$  電極により  $25$  および大気圧で測定する。

【0023】

成分  $b$  ) に対する成分  $a$  ) の重量比は、約  $10 : 1$  ~ 約  $1 : 100$ 、好ましくは約  $5 : 1$  ~ 約  $1 : 50$ 、または約  $1 : 1$  ~ 約  $1 : 30$  の範囲であることが一般的である。

【0024】

一実施形態において、凝結制御組成物は、  
 $c$  ) 以下のもの：  
 - すべてのカルボキシル基が非中和形態であると想定して、カルボキシル基のミリ当量の数値が、 $5.00 \text{ meq / g}$  以上、好ましくは  $5.00 \sim 15.00 \text{ meq / g}$  であるポリカルボン酸またはその塩、  
 - 2個または3個のホスホネート基を含み、かつカルボキシル基を含まないホスホネート、  
 - -ヒドロキシカルボン酸またはその塩  
 から選択される成分をさらに含む。

40

【0025】

50



## 【 0 0 3 1 】

ホスホネートには、セメント質系のための遅延剤であり、オープンタイムが延びるとい  
う利点がある。

## 【 0 0 3 2 】

適切な - ヒドロキシカルボン酸またはその塩としては、酒石酸、クエン酸、グリコー  
ル酸、グルコン酸およびそれらの塩、ならびにそれらの混合物が挙げられる。グルコン酸  
ナトリウムが特に好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

成分 c ) に対する成分 a ) の重量比は、約 1 0 : 1 ~ 約 1 : 1 0、好ましくは約 5 : 1  
~ 約 1 : 5、または約 3 : 1 ~ 約 1 : 1 の範囲であることが一般的である。

10

## 【 0 0 3 4 】

無機バインダーについて、a ) および b )、または a )、b ) および c ) の合計適用量  
は、重量%で、0 . 0 5 ~ 2 0 %、好ましくは 0 . 1 ~ 1 5 %、最も好ましくは 0 . 1 ~  
2 %である。

## 【 0 0 3 5 】

本発明による凝結制御組成物は、無機バインダーのための少なくとも 1 種の分散剤、特  
にコンクリートまたはモルタルのようなセメント質混合物のための分散剤をさらに含むこ  
とが好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

有用な分散剤の多くは、カルボキシル基、その塩、または加水分解するとカルボキシル  
基を放出する加水分解性基を含有すると理解される。これらの分散剤に含有されるカルボ  
キシル基（または、分散剤に含有される加水分解性基の加水分解の後に放出され得るカル  
ボキシル基）のミリ当量の数値は、すべてのカルボキシル基が非中和形態であると想定し  
て、4 . 9 0 m e q / g 以下であることが好ましい。

20

## 【 0 0 3 7 】

有用な分散剤の例としては、以下のものが挙げられる：

- ペンダントセメント固定基およびポリエーテル側鎖が結合した炭素含有骨格を有す  
る 形ポリマー
- 加水分解するとセメント固定基を放出するペンダント加水分解性基およびポリエ  
ーテル側鎖が結合した炭素含有骨格を有する非イオン性 形ポリマー
- スルホン化されたメラミン - ホルムアルデヒド縮合物
- リグノスルホネート
- スルホン化されたケトン - ホルムアルデヒド縮合物
- スルホン化されたナフタレン - ホルムアルデヒド縮合物
- ホスホネート含有分散剤、このホスホネート含有分散剤は、少なくとも 1 個のポリ  
アルキレングリコール単位を含むことが好ましい
- カチオン ( コ ) ポリマー、および
- それらの混合物。

30

## 【 0 0 3 8 】

一実施形態において、分散剤は、ペンダントセメント固定基およびポリエーテル側鎖が  
結合した炭素含有骨格を有する 形ポリマーである。セメント固定基は、アニオン性基お  
よび / もしくはアニオノゲン性基、例えば、カルボン酸基、ホスホン酸基もしくはリン酸  
基、またはそれらのアニオンである。アニオノゲン性基は、アルカリ性条件下で各アニオ  
ン性基に変換可能な、ポリマー分散剤中に存在する酸基である。

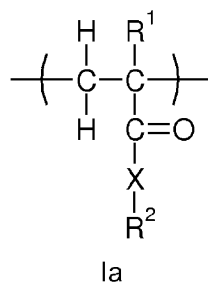
40

## 【 0 0 3 9 】

好ましくは、アニオン性基および / またはアニオノゲン性基を含む構造単位は、一般式  
( I a )、( I b )、( I c ) および / または ( I d ) のうちの 1 つである：

50

## 【化2】



10

式中、

$R^1$  は、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $CH_2COOH$ 、または $CH_2CO-X-R^3$ 、好ましくはHまたはメチルであり、

Xは、 $NH-(C_nH_{2n})$ または $O-(C_nH_{2n})$ であり、 $n=1, 2, 3$ もしくは4、または化学結合であり、窒素原子または酸素原子は、CO基に結合されており、

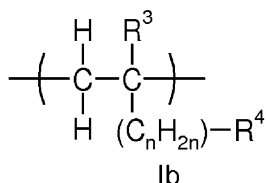
$R^2$  は、 $PO_3M_2$ または $O-PO_3M_2$ であるか、Xが存在しない場合、 $R^2$  はOMであり、

$R^3$  は、 $PO_3M_2$ または $O-PO_3M_2$ であり、

## 【化3】

(lb)

20



式中、

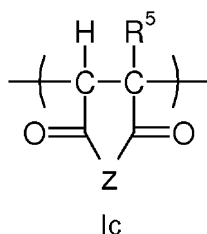
$R^3$  は、Hまたは $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはHまたはメチルであり、

nは、0、1、2、3または4であり、

$R^4$  は、 $PO_3M_2$ または $O-PO_3M_2$ であり、

30

## 【化4】



40

式中、

$R^5$  は、Hまたは $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはHであり、

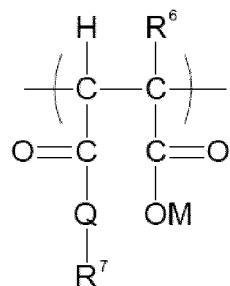
Zは、Oまたは $NR^7$ であり、

$R^7$  は、H、 $(C_nH_{2n})-OH$ 、 $(C_nH_{2n})-PO_3M_2$ 、 $(C_nH_{2n})-OP_3M_2$ 、 $(C_6H_4)-PO_3M_2$ 、または $(C_6H_4)-OPO_3M_2$ であり、

nは、1、2、3または4であり、

50

## 【化5】



Id

10

式中、

$R^6$  は、Hまたは $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはHであり、

Qは、 $NR^7$ またはOであり、

$R^7$  は、H、 $(C_nH_{2n})-OH$ 、 $(C_nH_{2n})-PO_3M_2$ 、 $(C_nH_{2n})-OP$   
 $O_3M_2$ 、 $(C_6H_4)-PO_3M_2$ 、または $(C_6H_4)-OPO_3M_2$ であり、

nは、1、2、3または4であり、

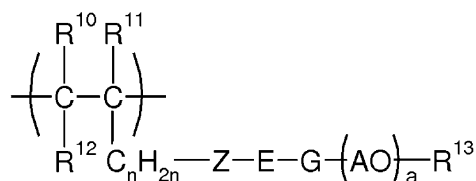
ここで、各Mは、それぞれ独立して、Hまたはカチオン等価物である。

## 【0040】

好ましくは、ポリエーテル側鎖を含む構造単位は、一般式(IIa)、(IIb)、(IIc)および/または(IId)：

20

## 【化6】



IIa

30

[ 式中、

$R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、互いに独立して、Hまたは $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはHまたはメチルであり、

Zは、OまたはSであり、

Eは、 $C_2 \sim C_6$ アルキレン、シクロヘキシレン、 $CH_2 \sim C_6H_{10}$ 、1,2-フェニレン、1,3-フェニレンまたは1,4-フェニレンであり、

Gは、O、NHまたはCO-NHであるか、あるいは

EおよびGはともに、化学結合であり、

Aは、 $C_2 \sim C_5$ アルキレンまたは $CH_2CH(C_6H_5)$ 、好ましくは $C_2 \sim C_3$ アルキレンであり、

40

nは、0、1、2、3、4または5であり、

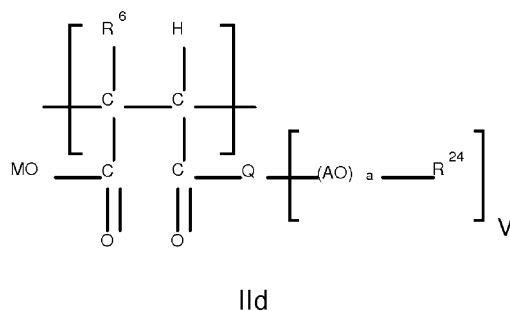
aは、2~350、好ましくは10~150、より好ましくは20~100の整数であり、

$R^{13}$ は、H、非分枝鎖状または分枝鎖状の $C_1 \sim C_4$ アルキル基、CO-NH<sub>2</sub>またはCOCH<sub>3</sub>である]

50



## 【化9】



10

[ 式中、

R<sup>6</sup>は、HまたはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、好ましくはHであり、Qは、NR<sup>10</sup>、NまたはOであり、Vは、W = OまたはNR<sup>10</sup>の場合1であり、W = Nの場合2であり、R<sup>10</sup>は、HまたはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであり、Aは、C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>アルキレンまたはCH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、好ましくはC<sub>2</sub>～C<sub>3</sub>アルキレンであり、

aは、2～350、好ましくは10～150、より好ましくは20～100の整数である]

20

のうちの1つである。

## 【0041】

構造単位(I)～構造単位(II)のモル比は、1/3～約10/1、好ましくは1/1～10/1、より好ましくは3/1～6/1で変化する。構造単位(I)および(II)を含むポリマー分散剤は、従来の方法、例えばフリーラジカル重合により製造することが可能である。分散剤の製造については、例えば、欧州特許出願公開第0894811号明細書、欧州特許出願公開第1851256号明細書、欧州特許出願公開第2463314号明細書および欧州特許出願公開第0753488号明細書に記載されている。

## 【0042】

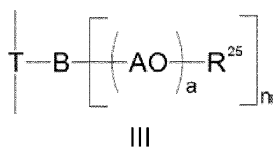
分散剤は、ポリカルボキシレートエーテル(PCE)の群から選択されることがより好ましい。PCEにおいて、アニオン性基は、カルボン酸基および/またはカルボキシレート基である。PCEは、ポリエーテルマクロモノマーと、アニオン性基および/またはアニオノゲン性基を含むモノマーとのラジカル重合により得られることが好ましい。コポリマーを構成するすべての構造単位の少なくとも45mol%、好ましくは少なくとも80mol%は、ポリエーテルマクロモノマー、またはアニオン性基および/もしくはアニオノゲン性基を含むモノマーの構造単位であることが好ましい。

30

## 【0043】

ペンダントセメント固定基およびポリエーテル側鎖が結合した炭素含有骨格を有するさらなる種類の適切な形ポリマーは、構造単位(III)および(IV)を含む：

## 【化10】



40

[ 式中、

Tは、5～10個の環原子を有するフェニル、ナフチルまたはヘテロアリアルであり、そのうち、1個または2個の原子は、N、OおよびSから選択されたヘテロ原子であり、

nは、1または2であり、

Bは、N、NHまたはOであり、ただし、nは、BがNである場合2であり、nは、B

50

がNHまたはOである場合1であり、

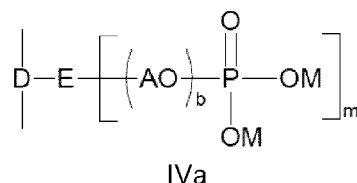
Aは、 $C_2 \sim C_5$ アルキレンまたは $CH_2CH(C_6H_5)$ であり、

aは、1～300の整数であり、

$R^{25}$ は、H、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、5～10個の環原子を有するアリールまたはヘテロアリールであり、そのうち、1個または2個の原子は、N、OおよびSから選択されたヘテロ原子である]

ここで、構造単位(IV)は、構造単位(IVa)および(IVb)から選択される：

【化11】



10

[式中、

Dは、5～10個の環原子を有するフェニル、ナフチルまたはヘテロアリールであり、そのうち、1個または2個の原子は、N、OおよびSから選択されたヘテロ原子であり、

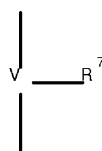
Eは、N、NHまたはOであり、ただし、mは、EがNである場合2であり、mは、EがNHまたはOである場合1であり、

Aは、 $C_2 \sim C_5$ アルキレンまたは $CH_2CH(C_6H_5)$ であり、

bは、0～300の整数であり、

Mは、独立して、Hまたはカチオン等価物である]

【化12】



IVb

20

30

[式中、

Vは、フェニルまたはナフチルであり、 $R^8$ 、OH、 $OR^8$ 、 $(CO)R^8$ 、 $COOM$ 、 $COOR^8$ 、 $SO_3R^8$ および $NO_2$ から選択される1～4個の基、好ましくは2個の基により任意で置換されており、

$R^7$ は、 $COOM$ 、 $OCH_2COOM$ 、 $SO_3M$ または $OPO_3M_2$ であり、

Mは、Hまたはカチオン等価物であり、

$R^8$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、ナフチル、フェニル $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルフェニルである]。

【0044】

構造単位(III)および(IV)の生成物を含むポリマーは、芳香族または複素芳香族コアに結合したポリオキシアルキレン基を有する芳香族または複素芳香族化合物と、カルボン酸部分、スルホン酸部分またはホスフェート部分を有する芳香族化合物と、アルデヒド化合物、例えばホルムアルデヒドとを重縮合させることにより得られる。

【0045】

一実施形態において、分散剤は、加水分解するとセメント固定基を放出するペンダント加水分解性基およびポリエーテル側鎖が結合した炭素含有骨格を有する非イオン性形ポリマーである。ポリエーテル側鎖を含む構造単位は、先に論じた一般式(IIa)、(IIb)、(IIc)および/または(IId)のうちの1つであることが都合がよい。ペンダント加水分解性基を有する構造単位は、アクリル酸エステルモノマー、より好ましく

40

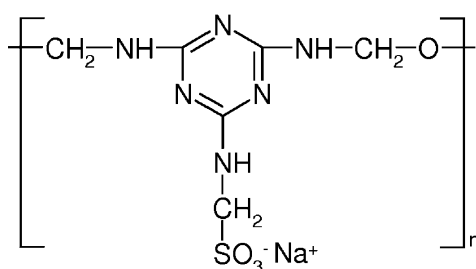
50

はヒドロキシアルキルアクリルモノエステルおよび/またはヒドロキシアルキルジエステル、最も好ましくはヒドロキシプロピルアクリレートおよび/またはヒドロキシエチルアクリレートから誘導されることが好ましい。エステル官能基は、水に曝されると加水分解して酸基になり、その後、得られる酸官能基は、セメント成分とともに錯体を形成する。

【0046】

適切なスルホン化されたメラミン - ホルムアルデヒド縮合物は、水硬性バインダーのための可塑剤（MFS樹脂とも称される）として頻繁に使用される種類のものである。スルホン化されたメラミン - ホルムアルデヒド縮合物およびその製造は、例えば、カナダ国特許出願公開第2172004号明細書、独国特許出願公開第4411797号明細書、米国特許第4,430,469号明細書、米国特許第6,555,683号明細書、および  
10  
スイス国特許発明第686186号明細書、またUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5版、第A2巻、131頁、およびConcrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology、第2版、411、412頁に記載されている。好ましいスルホン化されたメラミンスルホネート - ホルムアルデヒド縮合物は、式：

【化13】



20

[式中、nは、通常10～300を表す]

の（大幅に簡略化され理想的な）単位を包含する。分子量は、2500～80000の範囲にあることが好ましい。スルホン化されたメラミン単位に加えて、その他のモノマーを縮合により組み込むことが可能である。尿素が特に適している。さらに、さらなる芳香族  
30  
単位、例えば、没食子酸、アミノベンゼンスルホン酸、スルファニル酸、フェノールスルホン酸、アニリン、アンモニオ安息香酸（ammonio benzoic acid）、ジアルコキシベンゼンスルホン酸、ジアルコキシ安息香酸、ピリジン、ピリジンモノスルホン酸、ピリジンジスルホン酸、ピリジンカルボン酸およびピリジンジカルボン酸も縮合により組み込まれてもよい。メラミンスルホネート - ホルムアルデヒド縮合物の例は、BASF Construction Solutions GmbHにより販売されている製品Melment（登録商標）である。

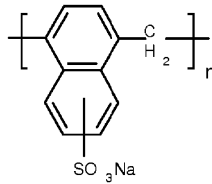
【0047】

適切なリグノスルホネートは、製紙産業において副生成物として得られる生成物である。これらは、Ullmann's Encyclopedia of Industrial  
40  
Chemistry、第5版、第A8巻、586、587頁に記載されている。これらは、非常に簡略化された理想的な式：



ry、第5版、第A8巻、587、588頁を含む参考文献に記載されている。これらは、式：

【化16】



10

の単位を含む。

【0050】

1000～50000 g/molの分子量(Mw)が得られることが一般的である。さらに、その他の芳香族単位、例えば、没食子酸、アミノベンゼンスルホン酸、スルファニル酸、フェノールスルホン酸、アニリン、アンモニオ安息香酸、ジアルコキシベンゼンスルホン酸、ジアルコキシ安息香酸、ピリジン、ピリジンモノスルホン酸、ピリジンジスルホン酸、ピリジンカルボン酸およびピリジンジカルボン酸を縮合により組み込むことも可能である。適切な - ナフタレン - ホルムアルデヒド縮合物の例は、BASF Construction Solutions GmbHにより販売されている製品Melcret 500Lである。

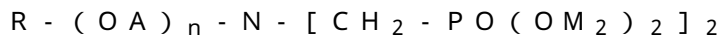
20

【0051】

通常、ホスホネート含有分散剤により、ホスホネート基およびポリエーテル側基が組み込まれる。

【0052】

適切なホスホネート含有分散剤は、以下の式：



[式中、

Rは、Hまたは炭化水素残基、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>15</sub>アルキル基であり、

Aは、独立して、C<sub>2</sub>～C<sub>18</sub>アルキレン、好ましくはエチレンおよび/またはプロピレン、最も好ましくはエチレンであり、

30

nは、5～500、好ましくは10～200、最も好ましくは10～100の整数であり、

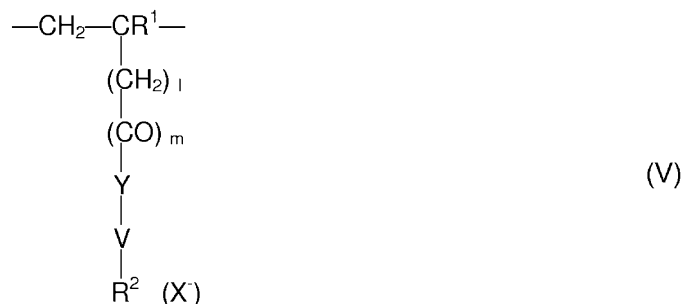
Mは、H、アルカリ金属、1/2アルカリ土類金属および/またはアミンである]に記載のものである。

【0053】

分散剤としては、カチオン(コ)ポリマーも有用である。好ましくは、カチオン(コ)ポリマーは、

a) 3～100 mol%、好ましくは10～90 mol%、より好ましくは25～75 mol%の式(V)：

【化17】



40

のカチオン構造単位を含み、

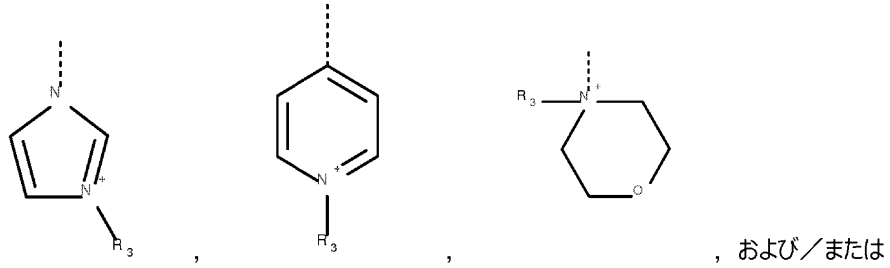
50

式中、

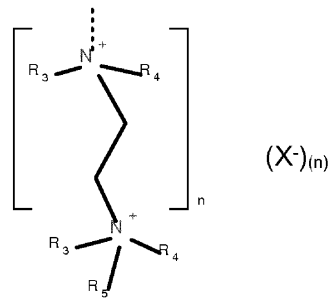
$R^1$  は、それぞれの場合で、同じまたは異なり、水素および/またはメチルを表し、

$R^2$  は、それぞれの場合で、同じまたは異なり、

【化 1 8】



10



20

から成る群より選択され、

式中、

$R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は、それぞれの場合で、同じまたは異なり、それぞれ独立して、水素、1 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素部分、5 ~ 8 個の炭素原子を有する脂環式炭化水素部分、6 ~ 14 個の炭素原子を有するアリール、および/またはポリエチレングリコール ( P E G ) 部分を表し、

l は、それぞれの場合で、同じまたは異なり、0 ~ 2 の整数を表し、

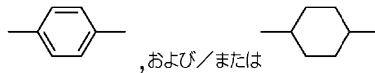
m は、それぞれの場合で、同じまたは異なり、0 または 1 を表し、

n は、それぞれの場合で、同じまたは異なり、0 ~ 10 の整数を表し、

Y は、それぞれの場合で、同じまたは異なり、基なし ( a b s e n t g r o u p )、酸素、NH および/または  $NR^3$  を表し、

V は、それぞれの場合で、同じまたは異なり、 $-(CH_2)_x-$ 、

【化 1 9】



を表し、式中、

x は、それぞれの場合で、同じまたは異なり、0 ~ 6 の整数を表し、

( $X^-$ ) は、それぞれの場合で、同じまたは異なり、ハロゲン化物イオン、 $C_{1-4}$  アルキルスルフェート、 $C_{1-4}$  アルキルスルホネート、 $C_{6-14}$  (アルカ) アリールスルホネート、ならびに/またはスルフェート、ジスルフェート、ホスフェート、ジホスフェート、トリホスフェートおよび/もしくはポリホスフェートから選択される多価アニオンの一価等価物である。

【0054】

好ましくは、カチオン (コ) ポリマーは、

b) 0 ~ 97 mol %、好ましくは 10 ~ 90 mol %、より好ましくは 25 ~ 75 mol % の式 ( V I ) :

40

50

## 【化 2 0】

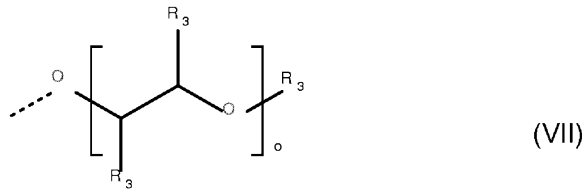


10

のマクロモノマー構造単位を含み、  
式中、

$\text{R}^6$  は、それぞれの場合で、同じまたは異なり、以下の式 (VII) :

## 【化 2 1】



20

のポリオキシアルキレン基を表し、  
式中、

$o$  は、それぞれの場合で、同じまたは異なり、1 ~ 300 の整数を表し、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{V}$  および  $x$  は、上記の意味を有し、

ただし、双方の構造単位 (V) および (VI) において、 $\text{Y}$  は、 $x = 0$  である場合、基なしを表す。

## 【0055】

好ましくは、カチオン (コ) ポリマーにおいて、構造単位 (V) に相応するモノマー成分は、第四級 N - ビニルイミダゾール、第四級 N - アリルイミダゾール、第四級 4 - ビニルピリジン、第四級 1 - [ 2 - (アクリロイルオキシ) エチル ] - 1 H - イミダゾール、1 - [ 2 - (メタクリロイルオキシ) エチル ] - 1 H - イミダゾール、およびそれらの混合物から選択される。

30

## 【0056】

好ましくは、カチオン (コ) ポリマーにおいて、構造単位 (VI) に相応するモノマー成分は、ビニルエーテル、ビニルオキシ  $\text{C}_{1-6}$  アルキルエーテル、特にビニルオキシブチルエーテル、アリルエーテル、メタリルエーテル、3 - プテニルエーテル、イソプレニルエーテル、アクリルエステル、メタクリルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、およびそれらの混合物から選択される。

40

## 【0057】

カチオン (コ) ポリマーにおいて、 $o$  は、好ましくは 5 ~ 300、より好ましくは 10 ~ 200、特に 20 ~ 100 である。

## 【0058】

カチオン (コ) ポリマーにおいて、式 (VII) のポリオキシアルキレン基のオキシアルキレン単位は、ポリオキシアルキレン基内で、ランダムに、交互に、段階的に、かつ/またはブロック状に配置されたエチレンオキシド基および/またはプロピレンオキシド基から選択されることが好ましい。

## 【0059】

カチオン (コ) ポリマーは、式 (VII) のポリオキシアルキレン基が、特定の定義に

50

おける  $\circ$  について様々な値を有する混合物であることを特徴とすることが好ましい。

【0060】

10 ~ 90 mol % のカチオン構造単位と 90 ~ 10 mol % のマクロモノマー構造単位とを含む、好ましくは 25 ~ 75 mol % のカチオン構造単位と 75 ~ 25 mol % のマクロモノマー構造単位とを含むカチオン (コ) ポリマーが好ましい。

【0061】

カチオン (コ) ポリマーは、1000 ~ 500000 g/mol、好ましくは 2000 ~ 150000 g/mol、特に 4000 ~ 100000 g/mol の範囲の分子量を有することが好ましい。分子量は、実験項に示されるように、ゲル浸透クロマトグラフィー法 (GPC) により求められることが好ましい。

10

【0062】

カチオン (コ) ポリマーは、水硬性バインダーおよび/または潜在水硬性バインダーを含む群から選択されるバインダーの水性懸濁液の分散に有用である。潜在水硬性バインダーは、高炉スラグであることが好ましい。

【0063】

本発明による凝結制御組成物は、溶液または分散液として、特に水性の溶液または分散液として存在していてもよい。溶液または分散液は、10 ~ 50 重量%、特に 25 ~ 35 重量% の固体含量を有することが適切である。あるいは、本発明による凝結制御組成物は、例えば、ドラム乾燥、噴霧乾燥またはフラッシュ乾燥により得られる粉末として存在していてもよい。本発明による凝結制御組成物は、練混ぜ水に組み込むか、またはモルタルもしくはコンクリートの混合の間に組み込むことができる。

20

【0064】

本発明は、少なくとも 1 種の水硬性バインダーおよび/または潜在水硬性バインダーと本発明の凝結制御組成物とを含む建設材料用組成物または建築材料用調製物にも関する。

【0065】

水硬性バインダーは、ポルトランドセメント、アルミン酸カルシウムセメントおよびスルホアルミン酸塩セメントから選択されることが適切である。

【0066】

鉱物相は、その通常の名前で示され、それから、それらのセメント表記が続く。セメント表記において、主要化合物は、酸化物変形形態で示される：C は CaO、S は SiO<sub>2</sub>、A は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、\$ は SO<sub>3</sub>、H は H<sub>2</sub>O。この表記を全体で使用する。

30

【0067】

「ポルトランドセメント」という用語は、規格 EN 197 - 1、段落 5.2 の意味における、ポルトランドクリンカー含有セメント化合物、特に、CEM I、II、III、IV および V を表す。好ましいセメントは、DIN EN 197 - 1 に記載の普通ポルトランドセメント (OPC) であり、これは、硫酸カルシウム (7 重量% 未満) を含有していてもよく、または実質的に硫酸カルシウムを含有していない (1 重量% 未満)。

【0068】

アルミン酸カルシウムセメント (高アルミン酸塩セメントとも称される) は、アルミン酸カルシウム相を含有するセメントを意味する。「アルミン酸塩相」という用語は、アルミン酸塩 (化学式 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のもの、またはセメント表記では「A」) とその他の鉱物種との組み合わせから得られる鉱物相を表す。アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形態) の量は、蛍光 X 線 (XRF) により求めたところ、アルミン酸塩含有セメントの総質量の 30 重量% 以上である。より正確には、アルミン酸塩タイプの前述の鉱物相は、アルミン酸三カルシウム (C<sub>3</sub>A)、アルミン酸一カルシウム (CA)、マイエナイト (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>)、鉄アルミン酸四石灰 (C<sub>4</sub>AF)、またはこれら幾つかの相の組み合わせを含む。

40

【0069】

スルホアルミン酸塩セメントは、15 重量% 超のイーリマイト (yeelite) (化学式 4CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SO<sub>3</sub> のもの、またはセメント表記では C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>\$) の含量を有する。

50

## 【 0 0 7 0 】

一実施形態において、無機バインダーは、ポルトランドセメントとアルミン酸塩セメントとの混合物、またはポルトランドセメントとスルホアルミン酸塩セメントとの混合物、またはポルトランドセメントと、アルミン酸塩セメントと、スルホアルミン酸塩セメントとの混合物を含む。

## 【 0 0 7 1 】

一実施形態において、建設用化学組成物は、アルミン酸塩含有セメントを含有し、この組成物はさらに、少なくとも1種のスルフェート源、好ましくは硫酸カルシウム源を含有してもよい。硫酸カルシウム源は、硫酸カルシウム二水和物、硬石膏、 $\alpha$ -半水和物および $\beta$ -半水和物、すなわち $\alpha$ -バサナイトおよび $\beta$ -バサナイト、またはそれらの混合物から選択することが可能である。硫酸カルシウムは、 $\alpha$ -バサナイトおよび/または $\beta$ -バサナイトであることが好ましい。通常、硫酸カルシウムは、アルミン酸塩含有セメントの重量を基準として約1～約20重量%の量で含まれている。一実施形態において、建設用化学組成物はさらに、少なくとも1種のアルカリ金属スルフェート、例えば、硫酸カリウム、または硫酸ナトリウム、または硫酸アルミニウムを含有する。

10

## 【 0 0 7 2 】

建設材料用組成物中の潜在水硬性バインダーは、高炉スラグであることが好ましい。

## 【 0 0 7 3 】

水硬性バインダーを含み、かつクリンカーの重量を基準としたスルフェートの重量パーセントが、4～14重量%、好ましくは8～14重量%、最も好ましくは9～13重量%である建設材料用組成物が好ましい。スルフェートの質量は、対イオンなしのスルフェートイオンの質量として理解されるべきである。スルフェートは、硫酸カルシウムの形態、より好ましくは $\alpha$ -バサナイトおよび/または $\beta$ -バサナイトの形態で存在することが好ましい。

20

## 【 0 0 7 4 】

スルフェートをスルフェート含量の少ない水硬性バインダー（セメント）に添加することは、エトリンガイト形成の促進に役立ち、早期強度発現をより良好にする。

## 【 0 0 7 5 】

建設用化学組成物または建築材料用調製物は、潜在水硬性バインダーおよび/またはポゾランバインダーも含有してもよい。本発明の目的について、「潜在水硬性バインダー」は、モル比 $(CaO + MgO) : SiO_2$ が0.8～2.5、特に1.0～2.0のバインダーであることが好ましい。一般的に、先に言及した潜在水硬性バインダーは、工業用および/または合成スラグ、特に高炉スラグ、電熱リンスラグ、鉄鋼スラグ、ならびにそれらの混合物から選択することが可能である。通常、「ポゾランバインダー」は、非晶質シリカ、好ましくは、沈降シリカ、フュームドシリカおよびマイクロシリカ、すりガラス、メタカオリン、アルミノケイ酸塩、フライアッシュ、好ましくは、褐炭フライアッシュおよび無煙炭フライアッシュ、天然ポゾラン、例えば、凝灰岩、トラスおよび火山灰、天然および合成ゼオライト、ならびにそれらの混合物から選択することが可能である。

30

## 【 0 0 7 6 】

スラグは、工業用スラグ、すなわち工業用プロセスからの廃棄物であっても、または合成スラグであってもよい。工業用スラグは、常に一貫した量および品質で利用できるとは限らないため、後者のものが有利であろう。

40

## 【 0 0 7 7 】

高炉スラグ（BFS）は、ガラス炉プロセスの廃棄物である。その他の材料は、高炉水砕スラグ（GBFS）および粉砕高炉スラグ（GGBS）であり、これは、微細に粉末化された高炉水砕スラグである。粉砕高炉スラグは、摩砕度および粒径分布について様々であり、これらは、供給源および処理方法に依存し、ここで摩砕度は反応性に影響を与える。プレーン値は、摩砕度についてのパラメータとして使用され、一般的に、 $200 \sim 1000 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ 、好ましくは $300 \sim 600 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ の桁数を有する。より微細に粉砕することにより反応性がより高くなる。

50

## 【0078】

しかしながら、本発明の目的について、「高炉スラグ」という表現は、言及したすべてのレベルの処理、粉碎および品質（すなわち、BF S、GB F SおよびGG B F S）から得られる材料を含むことが意図されている。通常、高炉スラグは、30～45重量%のCa O、約4～17重量%のMg O、約30～45重量%のSi O<sub>2</sub>、および約5～15重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含み、一般的に、約40重量%のCa O、約10重量%のMg O、約35重量%のSi O<sub>2</sub>、および約12重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む。

## 【0079】

電熱リンスラグは、電熱リン製造の廃棄物である。これは、高炉スラグよりも反応性が低く、約45～50重量%のCa O、約0.5～3重量%のMg O、約38～43重量%のSi O<sub>2</sub>、約2～5重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および約0.2～3重量%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、またフッ化物およびホスフェートも含む。鉄鋼スラグは、様々な鉄鋼製造プロセスの廃棄物であり、組成が非常に様々である。

10

## 【0080】

非晶質シリカは、X線非晶質シリカ、すなわち、粉末回折法により結晶化度が明らかにされないシリカであることが好ましい。本発明の非晶質シリカ中のSi O<sub>2</sub>の含量は、少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも90重量%であることが有利である。沈降シリカは、水ガラスから出発する沈殿プロセスにより工業規模で得られる。幾つかの製造プロセスからの沈降シリカは、シリカゲルとも称される。

## 【0081】

フュームドシリカは、水素/酸素火炎中でのクロロシラン、例えば四塩化ケイ素の反応により生成される。フュームドシリカは、50～600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>の比表面積を有する粒径5～50 nmの非晶質Si O<sub>2</sub>粉末である。

20

## 【0082】

マイクロシリカは、ケイ素製造またはフェロシリコン製造の副生成物であり、同様に、たいてい、非晶質Si O<sub>2</sub>粉末から成る。これらの粒子は、0.1 μmの桁数の直径を有する。比表面積は、10～30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>の桁数である。

## 【0083】

フライアッシュは、特に石炭を発電所で燃焼させる間に生成される。クラスCフライアッシュ（褐炭フライアッシュ）は、国際公開第08/012438号によると、約10重量%のCa Oを含み、クラスFフライアッシュ（無煙炭フライアッシュ）は、8重量%未満、好ましくは4重量%未満、一般的に約2重量%のCa Oを含む。

30

## 【0084】

メタカオリンは、カオリンを脱水させると生成される。100～200 で、カオリンが、物理的に結合した水を放出する一方で、500～800 で、脱ヒドロキシル化が起こり、格子構造が崩壊し、メタカオリン（Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>）が形成される。よって、純粋なメタカオリンは、約54重量%のSi O<sub>2</sub>および約46重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む。

## 【0085】

本発明の目的について、アルミノケイ酸塩は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と組み合わせたSi O<sub>2</sub>をベースとする先に言及した反応性化合物であり、これは水性アルカリ環境で硬化する。ここで当然のことながら、Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>における例の場合のようにケイ素およびアルミニウムが酸化物形態で存在することは必須ではない。しかしながら、アルミノケイ酸塩の定量化学分析の目的から、ケイ素およびアルミニウムの割合を酸化物形態で（すなわち、「Si O<sub>2</sub>」および「Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」として）示すことが一般的である。

40

## 【0086】

建設材料用組成物が少量の水硬性バインダー（例えば10%以下）を含有する場合、アルカリ活性化剤をさらに添加して、強度の発現を促進してもよい。アルカリ活性化剤は、バインダー系中で使用されることが好ましく、そのようなアルカリ活性化剤は、例えば、アルカリ金属フッ化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルミン酸塩またはアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液、例えば可溶性水ガラス、およびそれらの混合物である。

50

## 【 0 0 8 7 】

建設材料用組成物は、例えば、コンクリート、モルタルまたはグラウト材であってもよい。「セメントペースト」という用語は、水と混合された建設材料用組成物を表す。

## 【 0 0 8 8 】

「モルタル」または「グラウト材」という用語は、微細な顆粒、すなわち直径が 1 5 0 μ m ~ 5 m m の顆粒（例えば砂）、および任意で非常に微細な顆粒が添加されたセメントペーストを表す。グラウト材は、気泡または隙間を埋めるための十分に低い粘度の混合物である。モルタルの粘度は、モルタルの自重のみならず、モルタルに置かれる石積の重量も支持するほどに十分高い。「コンクリート」という用語は、粗い顆粒、すなわち 5 m m 超の直径を有する顆粒が添加されたモルタルを表す。

10

## 【 0 0 8 9 】

本発明における骨材は、例えば、シリカ、石英、砂、砕いた大理石、ガラス球体、花崗岩、石灰石、砂岩、方解石、大理石、蛇紋岩、トラバーチン、ドロマイト、長石、片麻岩、沖積砂、その他の耐久性のある骨材、およびそれらの混合物であってもよい。骨材は、しばしばフィラーとも称され、特にバインダーとしては機能しない。

## 【 0 0 9 0 】

また本発明は、少なくとも 1 種の水硬性バインダーおよび/または潜在水硬性バインダーを含有する水性組成物のオープンタイムを延ばすための、本発明による凝結制御組成物の使用に関する。

## 【 0 0 9 1 】

また本発明は、建築用製品を製造するための、特に、コンクリート、例えば、現場コンクリート、完成済コンクリート部品、プレキャストコンクリート部品、コンクリート製品、キャストコンクリート石材、コンクリートレンガ、現場打ちコンクリート、吹付けコンクリート（ショットクリート）、レディーミクストコンクリート、空気連行コンクリート（air-placed concrete）、コンクリート補修系、工業用セメント床材、一成分および二成分シーリングスラリー、地盤または岩盤改善および土壌改良のためのスラリー、スクリード、充填およびセルフレベリング組成物、例えば、目地材またはセルフレベリング下敷き材、接着剤、例えば建築または建設用接着剤、断熱複合材系接着剤、タイル用接着剤、下塗り（renders）、石膏、接着剤、封止剤、コーティングおよび塗装系のための、特に、トンネル、排水溝、飛散防止および復水ライン、スクリード、モルタル、例えば硬練りモルタル、耐タレ性、流動性またはセルフレベリングモルタル、排液溝モルタルまたは補修モルタル、グラウト材、例えば継目グラウト材、非収縮グラウト材、タイル用グラウト材、注入グラウト材、風車用グラウト材、アンカーグラウト材、流動性またはセルフレベリンググラウト材、ETICS（外部断熱複合材系（external thermal insulation composite systems））、EIFSグラウト材（外断熱外壁材（Exterior Insulation Finishing Systems））、膨潤爆発物（swelling explosives）、防水膜またはセメント質フォームのための、本発明による凝結制御組成物の使用に関する。

20

30

## 【 0 0 9 2 】

## 実施例

例において、以下の材料および方法を使用した：

分散剤 1：分散剤は、PCE、より具体的には、平均 6 4 モルのエチレンオキシドでエトキシ化された 4 - ヒドロキシブチルモノビニルエーテルとアクリル酸との 1 / 1 0 の比でのコポリマーである。

## 【 0 0 9 3 】

分散剤 2：分散剤は、ポリ（エチレンオキシド）モノフェニルエーテルと、リン酸化フェノキシエタノールと、ホルムアルデヒドとの重縮合生成物である。これを、国際公開第 2 0 1 5 / 0 9 1 4 6 1 号の例 7（表 1）にしたがって合成した。

## 【 0 0 9 4 】

40

50

分散剤 3 : 分散剤は、ポリ(エチレンオキシド)モノフェニルエーテルと、リン酸化フェノキシエタノールと、ホルムアルデヒドとの重縮合生成物である。これを、国際公開第 2015/091461 号の例 1 (表 1) にしたがって合成した。

【0095】

PMAA : ポリ(メタクリル酸、ナトリウム塩、平均  $M_w$  4,000 ~ 6,000、40 重量%の水溶液(メーカー: Aldrich))。

【0096】

ポリアクリルアミドは、ラジカル重合により得られるアクリルアミドのホモポリマーである。分子量は、13500 g/mol である(以下で詳細に説明するように水性 GPC により得られる)。

【0097】

Cublen P50 : 2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸。

【0098】

ゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC) :

カラムの組み合わせ: 日本の Shodex の OH-Pak SB-G、OH-Pak SB804HQ および OH-Pak SB802.5HQ ; 溶離液: 80 体積%の  $\text{HCO}_2\text{NH}_4$  (0.05 mol/l) 水溶液および 20 体積%のメタノール; 注入量 100  $\mu\text{l}$  ; 流速 0.5 ml/分。分子量の較正を、RI 検出器のためにポリ(アクリレート)標準物を用いて実施した。標準物を、ドイツの PSS Polymer Standards Service から購入した。

【0099】

アミン-グリオキシル酸縮合物(遅延剤成分(a))を以下の配合表にしたがって合成した:

合成手順 A

グリオキシル酸(量は、表 1 にしたがって 100%のグリオキシル酸として記載)を容器に加え、水酸化カリウムにより中和して適切な開始 pH (表 1) にした。その他すべての原料を添加した。混合物を 80 に加熱し、水捕捉体を用いて水を分離した。7 時間後、高粘性物質を、以下に記載のようにゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC)により分析した。

【0100】

合成手順 B

グリオキシル酸(50%の水溶液)(量は、表 1 にしたがって 100%のグリオキシル酸として記載)を容器に加え、水酸化カリウムにより中和して適切な開始 pH (表 1) にした。その他すべての成分を添加した後に、混合物を 80 に加熱した。7 時間後、高粘性物質を、以下に記載のようにゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC)により分析した。

【0101】

合成手順 C

グリオキシル酸を、50%の水溶液(量は、表 1 にしたがって 100%のグリオキシル酸として記載)として使用した。これを容器に加え、水酸化カリウムにより中和して適切な開始 pH (表 1) にした。その他すべての成分を添加した後に、混合物を 2 時間にわたり攪拌した。2 時間後、高粘性物質を、以下に記載のようにゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC)により分析した。

【0102】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

遅延剤	グリオキシル酸 [g]	メラミン [g]	スルファニル酸 [g]	尿素 [g]	ポリアクリルアミド	グアニジニウムカーボネート [g]	開始 pH	合成手順	分子量 [g/mol]	温度 [°C]
1	18.52	-	-	10.0	-	-	3.8	A	2300	75
2	13.64	10.50	7.35	5.0	-	-	4	B	7000	75
3	14.81	-	-	10.0	-	-	5	B	1500	75
4	14.81	-	-	10.0	-	-	3.7	B	1000	75
5	12.34	-	-	10.0	-	-	3.8	B	7000	75
6	14.81	-	-	10.0	-	-	3.8	B	6000	25
7	14.81	-	-	10.0	-	-	5	B	6100	25
8	14.81	-	-	10.0	-	-	6	B	6300	25
9	14.81	-	-	10.0	-	-	7	B	6500	25
10	5.49	-	-	-	-	10.0	3.6	B	750	25
11	5.49	-	-	-	-	10.0	0	B	3000	25
12	12.34	-	-	10.0	-	-	5	B	3100	25
13	10.43	-	-	-	10.0	-	7	C	19000	25

## 【0103】

これらのアミン - グリオキシル酸縮合物を、D I N E N 1 0 1 5 の記述に沿ったモルタルにおいて試験した。

## 【0104】

セメントモルタルを、 $s/c = 2$  の砂 / セメント比でコンパウンド化した (C E M I 5 2 . 5 N)。砂は、70%の標準砂と30%の石英砂との混合物であった。水 / セメントの重量比は、0.42であった。添加される添加剤の量は、表2に要約されている。分散剤の適用量を調整して、 $24 \pm 1$  cmのスプレッドを達成した。ヘーガーマンコーン (H a e g e r m a n c o n e) を使用して、スプレッドを求めた。混合直後に、コーンを完全に満たし、コーンを持ち上げた後に15回のストロークを行い、モルタルのスプレッドを測定する。

## 【0105】

セメントモルタルを5LのR I L E Mミキサー内で製造した。ミキサーにセメントおよび砂を充填した。その後、混合を低速 (140rpm) で開始した。30秒後、練混ぜ水およびその中に溶解した添加剤を均質に混合物に添加した。その後、混合速度を増加 (285rpm) させ、90秒にわたり継続した。

## 【0106】

「22cm未満のスプレッドまでの時間」を以下のように求めた：遅延セメント系では、凝結と流動性の損失とが密接に関連しているため、初期凝結時間を、D I N E N 1 9 6 - 3 に記載のピカー装置により求めた。スプレッド試験は、所定の初期凝結時間の15分前に開始し、スプレッドが22cm未満になるまで10分ごとに繰り返した。開始20分の間、スプレッド試験は、5分ごとに繰り返した。

## 【0107】

モルタル試験の結果は、表2および2.1に要約されている。

## 【0108】

10

20

30

40

50

表 2 は、c) なしの場合の成分 ( a ) および ( b ) の相乗効果を示す。

【 0 1 0 9 】

【表 2】

表 2

番号	分散剤		遅延剤成分 (a)		遅延剤成分 (b)	
	[% bwoc]		[% bwoc]		[% bwoc]	
33*	1	0.125	-	-	加工 デンプン	0.05
34*	1	0.135	-	-	グルコン酸 ナトリウム	0.05
35*	1	0.255	-	-	-	-
50*	1	0.29	7	0.19	-	-
44*	1	0.29	-	-	炭酸 ナトリウム	0.19
45*	1	0.29	-	-	炭酸 プロピレン	0.19
41	1	0.07	1	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19
51	1	0.07	7	0.19	炭酸 プロピレン	0.19

\* は、比較例を表す。

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

## 【表 3】

表 2.1

例番号	22cm未満の スプレッドまでの時間 [分]	最終凝結 [分]	4時間の強度 [MPa]	24時間の強度 [MPa]
33*	10	305	nm	19.1
34*	10	347	nm	20.3
35*	10	347	nm	20.4
50*	10	312	nm	9
44*	10	314	nm	5.5
45*	10	301	nm	5.5
41	15	54	1.0	18.1
51	30	100	1.0	4.5

\* は、比較例を表す。

nm は、データが測定不可能であった(小さすぎた)ことを表す。

## 【0 1 1 1】

この一連の実験は、成分 a ) および成分 b ) ( 4 1 および 5 1 ) の組み合わせのみが、4 時間後の測定可能な強度および 2 4 時間の著しい強度増加を伴って、十分なオープンタイムを示すことを表す。

## 【0 1 1 2】

成分 a ) ( 5 0 \* ) および成分 b ) ( 4 4 \* 、 4 5 \* ) のみでは、4 時間後の測定可能な強度を示さず、本発明による例 ( 4 1 および 5 1 ) に比べて、2 4 時間の強度が大きく低下する。

## 【0 1 1 3】

表 3 は、成分 ( a ) 、 ( b ) および ( c ) の相乗効果を示す。

## 【0 1 1 4】

10

20

30

40

50

## 【表 4】

表 3

番号	分散剤 [% bwoc]		遅延剤成分 (a) [% bwoc]		遅延剤成分 (b) [% bwoc]		成分 (c) [% bwoc]	
51	1	0.07	7	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	-	-
10	1	0.07	7	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
52*	1	0.29	7	0.19	-	-	PMMA	0.125
36*	1	0.29	-	-	炭酸 ナトリウム	0.19	PMAA	0.125
37*	1	0.29	-	-	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
39	1	0.07	1	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19	グルコン酸 ナトリウム	0.125
40	1	0.07	1	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19	酒石酸 ナトリウム	0.125
1	1	0.07	1	0.19	炭酸 プロピレン	0.25	Cublen P50	0.125
41	1	0.07	1	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19	-	-
8*	1	0.07	6	0.19	クエン酸	0.19	PMAA	0.125

【 0 1 1 5 】

10

20

30

40

50

## 【表 5】

表 3.1

例番号	22cm未満の スプレッドまでの時間 [分]	最終凝結 [分]	4時間の強度 [MPa]	24時間の強度 [MPa]
51	30	100	1	4.5
10	113	163	2.1	7.6
52*	30	360	nm	2
36*	10	83	nm	19.6
37*	10	352	nm	20.1
39	210	398	1.0	6.0
40	60	78	4	12.0
1	140	145	0.5	5.3
41	15	54	1.0	18.1
8*	10	19	2	4.6

10

20

## 【0116】

この一連の実験は、成分c)を成分a)とb)との混合物(例10、39、40、1)に添加することにより、4時間の強度が保持されたままオープンタイムが大幅に上昇することを示す。a)またはb)のうちの一つがない場合、4時間の強度は、測定不可能である(比較例52\*、36\*および37\*)。

## 【0117】

表4および4.1は、b)およびc)の存在下での様々な遅延剤成分a)の性能を示す。

## 【0118】

30

40

50

## 【表 6】

表 4

番号	分散剤 [% bwoc]		遅延剤比較例 (a) [% bwoc]		遅延剤比較例 (b) [% bwoc]		成分 (c) [% bwoc]	
2	1	0.07	1	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
3	1	0.07	2	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
4	1	0.07	3	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
5	1	0.07	4	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
6	1	0.07	5	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
9	1	0.07	6	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
10	1	0.07	7	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
23	1	0.07	10	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
24	1	0.07	11	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
25	1	0.07	12	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
42	1	0.14	13	0.3	炭酸 ナトリウム	0.19	PMAA	0.125

【 0 1 1 9 】

10

20

30

40

50

## 【表 7】

表 4.1

例番号	22cm未満の スプレッドまでの時間 [分]	最終凝結 [分]	4時間の強度 [MPa]	24時間の強度 [MPa]
2	100	155	0.7	6.3
3	109	155	0.7	3.9
4	98	134	0.6	5.2
5	103	125	0.7	5.5
6	110	139	0.8	3.0
9	108	142	0.7	8.4
10	113	163	2.1	7.6
23	100	120	2.5	15.8
24	71	117	2.4	16.0
25	130	173	0.8	8.3
42	60	135	1.8	14.0

10

20

## 【 0 1 2 0 】

オープンタイムおよび4時間の強度の値も全体として良好であることが分かる。

## 【 0 1 2 1 】

表 5 および 5 . 1 は、カーボネート源の影響を示す。

## 【 0 1 2 2 】

30

40

50

## 【表 8 - 1】

表 5

番号	分散剤 [% bwoc]		遅延剤比較例 (a) [% bwoc]		遅延剤比較例 (b) [% bwoc]		成分 (c) [% bwoc]	
10	1	0.07	7	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
11	1	0.07	7	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19	PMAA	0.125
12	1	0.07	7	0.47	炭酸 マグネシウム	0.03	PMAA	0.125
13	1	0.07	7	0.30	炭酸 ナトリウム	0.30	PMAA	0.125
14	1	0.07	7	0.19	炭酸 ナトリウム	0.30	PMAA	0.125
15	1	0.055	7	0.19	炭酸 ナトリウム	0.30	PMAA	0.125
16	1	0.045	7	0.19	炭酸 ナトリウム	0.30	PMAA	0.125
17	1	0.07	7	0.30	炭酸 ナトリウム	0.19	PMAA	0.125
18	1	0.07	7	0.47	炭酸 マグネシウム	0.03	PMAA	0.125
19	1	0.07	7	0.47	炭酸 マグネシウム	0.03	PMAA	0.125
20	1	0.07	7	0.475	炭酸 マグネシウム	0.025	PMAA	0.125
21	1	0.07	7	0.44	炭酸 マグネシウム	0.06	PMAA	0.125
22	1	0.07	7	0.88	炭酸 マグネシウム	0.12	PMAA	0.125
27	1	0.07	7	0.30	炭酸 プロピレン	0.30	PMAA	0.125
28	1	0.07	7	0.40	炭酸 プロピレン	0.40	PMAA	0.125

## 【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

50

【表 8 - 2】

29	1	0.07	7	0.50	炭酸 プロピレン	0.50	PMAA	0.125
30	3	0.25	7	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
31	2	0.08	7	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
32			7	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19	PMAA	0.350
36*	1	0.29	-	-	炭酸 ナトリウム	0.19	PMAA	0.125
37*	1	0.29	-	-	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
38	1	0.07	1	0.25	ホウ酸 ナトリウム	0.25	PMAA	0.125
39	1	0.07	1	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19	グルコン酸 ナトリウム	0.125
40	1	0.07	1	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19	酒石酸 ナトリウム	0.125
41	1	0.07	1	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19	-	-
2	1	0.07	1	0.19	炭酸 プロピレン	0.19	PMAA	0.125
53*	1	0.07	7	0.19	炭酸 カルシウム	0.19	PMAA	0.125

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

50

## 【表 9】

表 5.1

例番号	22cm未満のスプレッドまでの時間 [分]	最終凝結 [分]	4時間の強度 [MPa]	24時間の強度 [MPa]
10	113	163	2.1	7.6
11	40	54	2	14.5
12	40	55	0.7	9.3
13	120	171	3	15.7
14	90	117	1.5	16.7
15	50	71	1.6	16.8
16	50	69	2.5	16.5
17	60	108	1.6	16.2
18	55	65	0.6	10.9
19	46	54	0.6	9.3
20	67	81	0.6	10.0
21	41	50	0.6	9.7
22	98	118	2.31	13.3
27	121	172	2.5	6.8
28	134	197	1.2	5.2
29	142	201	1.0	4.6
30	101	122	0.8	4.7
31	95	117	1.8	16.1
32	120	210	0.6	4.0
36*	10	83	nm	19.6
37*	10	352	nm	20.1
38	50	72	0.7	11.6
39	210	398	1.0	6.0
40	60	78	4	12.0
41	15	54	1.0	18.1
2	100	155	0.7	6.3
53*	調整不可	1日超	0	0

10

20

30

40

## 【0125】

この一連の実験は、無機カーボネートの幅広い適用性を示す。

## 【0126】

表 6 は、凝結制御組成物の性能に対する pH の影響を示す。pH を  $H_2SO_4$  により調整した。

## 【0127】

50

## 【表 1 0】

表 6

番号	pH	分散剤 [% bwoc]		遅延剤成分 (a) [% bwoc]		遅延剤成分 (b) [% bwoc]		成分 (c) [% bwoc]	
11	11.2	1	0.07	7	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19	PMAA	0.125
46	6	1	0.07	7	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19	PMAA	0.125
47	7	1	0.07	7	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19	PMAA	0.125
48	8	1	0.07	7	0.19	炭酸 ナトリウム	0.19	PMAA	0.125

10

## 【 0 1 2 8】

## 【表 1 1】

表 6.1

例番号	22cm未満の スプレッドまでの時間 [分]	最終凝結 [分]	4時間の強度 [MPa]	24時間の強度 [MPa]
11	40	54	2	14.5
46	10	45	nm	2.8
47	30	48	0.4	4
48	35	52	0.7	7.1

30

## 【 0 1 2 9】

この一連の実験は、モルタルの性能に対する調製物の pH の重要性を示す。性能は、pH が高いほど上昇する。例 46 の場合、6 という低さの pH では、カーボネートがもはや安定ではなく、カーボネートが、二酸化炭素の形態で組成物から部分的に消失し得ると考えられる。nm = 測定不可（検出限界未満）。

## 【 0 1 3 0】

表 1 ~ 6 に記載の本発明の例は、22 cm 未満のスプレッドまでの時間がかかなり長く、これは、オープンタイムが延びていることを示す。ボレートもしくはカーボネート源（例 8\*）またはアミン - グリオキシル酸縮合物（例 33\* ~ 37\*）のどちらかがない比較例 8\* および 33\* ~ 37\* は、22 cm 未満のスプレッドまでの時間が不十分である。

40

## 【 0 1 3 1】

セメント質モルタルを 5 L の R I L E M ミキサー内で製造した。ミキサーに、セメント、骨材および砂を充填した。その後、混合を低速（140 rpm）で開始した。30 秒後、練混ぜ水およびその中に溶解した添加剤を均質に混合物に添加した。その後、混合速度を増加（285 rpm）させ、90 秒にわたり継続した。

## 【 0 1 3 2】

高さが 15 cm、内部直径が頂部で 5 cm および底部で 10 cm のコーンを使用して、スランプを求めた。混合直後に、コーンを完全に満たし、コーンを持ち上げ、モルタルの

50

スランブを測定した。

【 0 1 3 3 】

【 表 1 2 】

表 7

フィラー 方解石 MS-12 Pa.1	134.43 g
CEM I 42.5R Karlstadt	1075.44 g
石英 0.1/0.3	250.22 g
石英 0.3/1	200.17 g
砂 0/4	2175.13 g
砕石 2/5	565.00 g

10

【 0 1 3 4 】

別の実験において、硫酸カルシウムの影響を示す（表 8 および 8 . 1 ）。

20

【 0 1 3 5 】

【 表 1 3 】

表 8

分散剤 1	遅延剤 7	NaHCO <sub>3</sub>	グルコン酸 ナトリウム	硬石膏 (CaSO <sub>4</sub> )
0.16	-	-	-	-
0.10%	0.30%	0.475%	0.10%	-
0.1	0.3	0.475%	0.10%	10%

30

【 0 1 3 6 】

【 表 1 4 】

表 8.1

スランブ [cm]			圧縮強度 [MPa]		
5 分	30 分	45 分	2時間	5時間	24 時間
12.2	8.1	7.5	0	0	25.2
11.6	10.8	10.5	2.1	2.3	7.2
11.6	12	7.5	4.5	5.0	14.0

40

【 0 1 3 7 】

この一連の実験は、さらなる量のスルフェート源の影響を示す。非常に早期の強度プロファイルは、2 時間および 5 時間で、2 ~ 3 MPa によりそれぞれ改善される。2 4 時間の強度は、1 0 0 % 改善される。

【 0 1 3 8 】

潜在水硬性バインダーをベースとする建設材料用組成物における本発明の添加剤組成物の効果は、以下の配合表（表 9）を用いたモルタル実験で示される。粉碎高炉スラグ（GGBS）を潜在水硬性バインダーとして使用する。フライアッシュを、ポゾランバインダー成分として添加し、アルカリ活性化剤（NaOH と Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> との混合物）を、非水硬性バインダーのための一般的な硬化促進剤として添加する。アルカリ活性化剤（N

50

a O H 溶液および  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ) を練混ぜ水に溶解させる。

【 0 1 3 9 】

【 表 1 5 】

表 9

GGBFS	480 g
フライアッシュ ( クラス F )	120 g
標準砂	1350 g
NaOH (20 重量%の溶液)	3 g
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	1.5 g
水	260 g

10

【 0 1 4 0 】

モルタルを 5 L の R I L E M ミキサー内で製造した。ミキサーに、粉末バインダー成分および砂を充填した。その後、混合を低速 ( 1 4 0 r p m ) で開始した。30 秒後、練混ぜ水、ならびにその中に溶解したアルカリ活性化剤および添加剤を均質に混合物に添加した。その後、混合速度を増加 ( 2 8 5 r p m ) させ、90 秒にわたり継続した。

20

【 0 1 4 1 】

ヘーガーマンコーンを使用して、スプレッドを求めた。コーンを完全に満たし、コーンを持ち上げた直後に 1 5 回のストロークを行い、モルタルのスプレッドを測定する ( 表 9 . 1 ) 。

【 0 1 4 2 】

【 表 1 6 】

表 9.1

遅延剤 7 (% bwoGGBFS)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (% bwoGGBFS)	5分後のスプレッド (cm)	30分後のスプレッド (cm)
0	5.42	19	17
5.42	0	18	17
1.25	4.17	22	22

30

【 0 1 4 3 】

本発明により請求されるように、潜在水硬性バインダーをベースとする建設材料用組成物の流動性保持について、成分 A ( 遅延剤 7 ) と成分 B ( 炭酸ナトリウム ) との間に明らかな相乗効果がある。

40

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

		F I		
C 0 4 B	24/22 (2006.01)	C 0 4 B	24/22	B
C 0 4 B	24/18 (2006.01)	C 0 4 B	24/18	B
C 0 4 B	28/04 (2006.01)	C 0 4 B	28/04	
C 0 4 B	28/06 (2006.01)	C 0 4 B	28/06	
C 0 4 B	28/08 (2006.01)	C 0 4 B	28/08	
C 0 8 L	79/00 (2006.01)	C 0 8 L	79/00	Z
C 0 8 K	3/26 (2006.01)	C 0 8 K	3/26	
C 0 8 K	5/109(2006.01)	C 0 8 K	5/109	
C 0 8 K	3/38 (2006.01)	C 0 8 K	3/38	
C 0 8 K	5/5317(2006.01)	C 0 8 K	5/5317	
C 0 8 K	5/09 (2006.01)	C 0 8 K	5/09	

(74)代理人 100156812  
弁理士 篠 良一

(74)代理人 100098501  
弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403  
弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880  
弁理士 上島 類

(72)発明者 ハラルト グラスル  
ドイツ連邦共和国 トロストベアク ドクトア - アルベアト - フランク - シュトラーセ 3 2

(72)発明者 ヨアヒム デングラー  
ドイツ連邦共和国 トロストベアク ドクトア - アルベアト - フランク - シュトラーセ 3 2

(72)発明者 アレクサンダー シェーベル  
ドイツ連邦共和国 トロストベアク ドクトア - アルベアト - フランク - シュトラーセ 3 2

(72)発明者 ゲアハルト アルブレヒト  
ドイツ連邦共和国 プリーン・アム・キームゼー バイルハックシュトラーセ 1

(72)発明者 マキシム プルキン  
ドイツ連邦共和国 トロストベアク ドクトア - アルベアト - フランク - シュトラーセ 3 2

審査官 小川 武

(56)参考文献 欧州特許出願公開第 0 0 5 6 8 8 6 5 ( E P , A 1 )

特開昭 5 4 - 0 6 0 3 2 7 ( J P , A )

特表 2 0 1 6 - 5 1 1 2 1 7 ( J P , A )

特開昭 6 4 - 0 6 0 6 9 9 ( J P , A )

A I A D I s m a i l , Effect of Some Water-Soluble Melamine Formaldehyde-Free Polyc  
ondensates on the Rheological Properties of Cement Pastes , journal of Applied Polymer Sc  
ience , 2005年 , Vol.98 , p.2212-2218

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

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