

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4216371号  
(P4216371)

(45) 発行日 平成21年1月28日(2009.1.28)

(24) 登録日 平成20年11月14日(2008.11.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 4 B 24/12 (2006.01)

C O 4 B 24/12 Z

C O 4 B 22/08 (2006.01)

C O 4 B 22/08 B

C O 4 B 22/16 (2006.01)

C O 4 B 22/08 Z

C O 4 B 28/02 (2006.01)

C O 4 B 22/16 A

C O 4 B 103/61 (2006.01)

C O 4 B 28/02

請求項の数 4 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-191012

(22) 出願日 平成10年6月23日(1998.6.23)

(65) 公開番号 特開2000-7401(P2000-7401A)

(43) 公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

審査請求日 平成17年6月23日(2005.6.23)

(73) 特許権者 398012786

B A S F ポゾリス株式会社

東京都港区六本木3丁目16番26号

(74) 代理人 100102842

弁理士 葛和 清司

(72) 発明者 浜辺 謙吉

神奈川県高座郡寒川町大曲3-9-12

(72) 発明者 古沢 孝男

神奈川県茅ヶ崎市甘沼808-2

(72) 発明者 小沢 武男

神奈川県茅ヶ崎市赤羽根2743

(72) 発明者 萩原 裕紀

神奈川県茅ヶ崎市矢畑199-A103

審査官 永田 史泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セメント組成物用防錆剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $RHN - (CH_2)_n - NH_2$  (式中のRは炭素数8～22のアルキル基、nは1～5の整数を示す。)で示されるアルキルジアミンおよび/または一般式  $R - NH_2$  で(式中のRは炭素数8～22のアルキル基を示す。)示されるアルキルアミンの1種または2種以上を含有し、該アルキルジアミン、および/またはアルキルアミンが無機酸または有機酸との反応生成物であり、無機酸が亜硝酸、硝酸、硫酸、ほう酸、リン酸、ピロリン酸、ホスホン酸であり、有機酸が蟻酸、酢酸、安息香酸、クエン酸、アジピン酸、乳酸、グルコン酸、ヘプトン酸、アスコルビン酸、スルファニル酸、サリチル酸の何れから選ばれた1種または2種以上であることを特徴とするセメント組成物用防錆剤。

【請求項2】

さらに亜硝酸塩、クロム酸塩、リン酸塩、ベンゾトリアゾール、アルカノールアミン類から選ばれた1種または2種以上を含有することを特徴とする、請求項1に記載のセメント組成物用防錆剤。

【請求項3】

一般式  $RHN - (CH_2)_n - NH_2$  (式中のRは炭素数8～22のアルキル基、nは1～5の整数を示す。)で示されるアルキルジアミンおよび/または一般式  $R - NH_2$  で(式中のRは炭素数8～22のアルキル基を示す。)示されるアルキルアミンの1種または2種以上を含有し、該アルキルジアミン、および/またはアルキルアミンが無機酸または有機酸との反応生成物であり、無機酸が亜硝酸、硝酸、硫酸、ほう酸、リン酸、ピロ

リン酸、ホスホン酸であり、有機酸が蟻酸、酢酸、安息香酸、クエン酸、アジピン酸、乳酸、グルコン酸、ヘプトン酸、アスコルピン酸、スルファニル酸、サリチル酸の何れから選ばれた１種または２種以上であることを特徴とするセメント組成物。

【請求項４】

さらに亜硝酸塩、クロム酸塩、リン酸塩、ベンゾトリアゾール、アルカノールアミン類から選ばれた１種または２種以上を含有することを特徴とする、請求項３に記載のセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セメント組成物用の防錆剤に関する。

さらに詳しくは、本発明は、鉄筋、鉄骨及びＰＣ鋼線等の鋼材で補強されたコンクリート構造物中の鋼材の腐食を抑制し、錆の発生を防止するセメント組成物用防錆剤に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来から、鉄筋や鉄骨の腐食を抑制するために、モルタルまたはコンクリートに亜硝酸塩（特公平２－２８５３２号公報参照）やアルカノールアミン等（特開平７－１７３６５０号公報参照）の防錆剤を添加することが知られており、一般的に亜硝酸カルシウムが使用されている。これらの防錆剤は水を使用するモルタルやコンクリート等のセメント組成物に使用されるので、当然のことながら水溶性の防錆剤が使用されている。一方、油溶性の防錆剤は、従来から金属の切削油等に添加され、金属の錆止めに使用されてはいるが、水に難溶性であるためにセメント組成物用の防錆剤としては使用されていない。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来例にみられる亜硝酸塩は水に可溶性であるため、これを添加したセメント製品、コンクリート製品或いは鉄筋コンクリート構造物が風雨に曝されると、コンクリート等の内部で水分の移動が起こり、添加された亜硝酸塩が逐次表面層に滲出することが確認されている（特公昭５８－２５０２５号公報参照）。このため、鉄筋コンクリート構造物が建設された初期には、該構造物中の鉄筋の腐食は抑制されるものの、降雨に曝される箇所では経年とともにその効果が低下することが考えられる。この現象は公知の防錆剤が水溶性であることに起因しているため、アルカノールアミン等の水溶性の防錆剤も同様といえる。

【０００４】

さらに亜硝酸塩は、セメントの凝結を促進する性質を有するために、亜硝酸塩を使用したコンクリートを、気温の高い暑中或いは水和熱の大きいマスコンクリートに使用する場合には、遅延剤を併用してセメントの凝結を調整する必要がある。

従って、本発明の課題は、上記の問題点を解決しセメントの凝結や強度の発現性に悪影響を及ぼすことがなく、しかも降雨に曝される箇所においても経年とともに防錆効果が低下することのないセメント組成物用防錆剤を提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、これらの公知の防錆剤が有する前記の課題を解決するために種々検討した結果、アルキルジアミン及びアルキルアミンが水に難溶性であるにも拘らず、全く意外にも水系のセメント組成物中において、優れた防錆効果を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

【０００６】

すなわち、本発明は、一般式  $RHN - (CH_2)_n - NH_2$ （式中のＲは炭素数８～２２のアルキル基、 $n$ は１～５の整数を示す。）で示されるアルキルジアミンおよび／または一般式  $R - NH_2$ で（式中のＲは炭素数８～２２のアルキル基を示す。）示されるアルキルアミンの１種または２種以上を含有し、該アルキルジアミン、および／またはア

10

20

30

40

50

ルキルアミンが、無機酸または有機酸との反応生成物であり、無機酸が亜硝酸、硝酸、硫酸、ほう酸、リン酸、ピロリン酸、ホスホン酸であり、有機酸が蟻酸、酢酸、安息香酸、クエン酸、アジピン酸、乳酸、グルコン酸、ヘプトン酸、アスコルビン酸、スルファニル酸、サリチル酸の何れかから選ばれた1種または2種以上であることを特徴とするセメント組成物用防錆剤並びに該防錆剤を含有するセメント組成物に関する。

本発明によるセメント組成物用防錆剤は、優れた防錆効果を奏するばかりでなく、毒性がなくまたセメントの凝結や強度の発現性に悪影響を及ぼすことがないため取り扱いが簡便である。さらにアルキルジアミン及びアルキルアミンがセメント組成物表面で疎水性を示すために、降雨に曝されても流出することが無く経年により防錆効果が低下しないことが期待される。

10

#### 【0007】

本発明のセメント組成物用防錆剤は、さらに公知の防錆剤である亜硝酸塩、クロム酸塩、リン酸塩、ベンゾトリアゾール、アルカノールアミン類を含有することができる。アルカノールアミン類としては、N, N - ジメチル - エタノールアミン、N - メチル - エタノールアミン、モノ - 、ジ - 、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

#### 【0008】

本発明におけるセメント組成物は、少なくともセメントを含有するセメントミルク、グラウト、モルタルまたはコンクリート等が例示できるが、必ずしも水を加えて練り混ぜられたものである必要はなく、セメントミルク、グラウト、モルタルまたはコンクリートを製造する目的でドライミックスされたものであってもよい。また、セメントとしては、普通セメント、早強セメント、中庸熱セメント、耐硫酸塩セメント、超速硬性セメント、高炉セメントおよびフライアッシュセメント等が挙げられる。

20

#### 【0009】

本発明のセメント組成物用防錆剤は、セメント組成物中のセメント質量に対して0.05～5.0質量%の範囲でセメントミルク、グラウト、モルタルまたはコンクリートを練り混ぜる時に他の材料と共に添加して使用することができる。セメント組成物用防錆剤の使用量は、十分な防錆効果を期待するためにはセメント質量に対して0.05質量%以上が好ましく、5.0質量%を超えると防錆効果が頭打ちとなり経済的ではない。

#### 【0010】

また、本発明のセメント組成物用防錆剤は、コンクリート用減水剤、空気連行剤、凝結促進剤、遅延剤、膨張材、合成樹脂エマルジョンその他公知のモルタルまたはコンクリート用混和材料と併用することもできる。

30

#### 【発明の実施の形態】

#### 【0011】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0012】

##### 1. モルタル試験

##### 1) モルタルの配合と練り混ぜ

40

砂/セメント比 = 2.0、水/セメント比 = 0.40、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物を主成分とする高性能減水剤をセメント質量に対して0.5質量%添加して練り混ぜ、試験用のモルタルを得た。さらに、比較例1以外のモルタルは、鉄筋の発錆を促進するために塩化ナトリウムをセメント質量に対して1.5%添加した。

##### 2. 試験方法

1) 凝結時間: JIS A 6204の付属書1による。

2) 圧縮強度: JIS R 5201による。

##### 3) 腐食抑制試験

直径5cm、高さ10cmのモルタルの中央部に直径13mm長さ178mmの磨き鉄筋を垂直に90mm埋設した供試体を使用し、定電位陽分極法により電流密度と電極電位の

50

関係を測定した。

腐食抑制効果の評価は、塩化ナトリウムを添加し防錆剤を添加しない場合（比較例 2）の電極電位を基準とし、この電極電位より大きい場合には腐食が抑制されたと判断した。

【 0 0 1 3 】

### 3 . 試験に使用した防錆剤

試験に使用した防錆剤を表 1 に示す。

【 0 0 1 4 】

【表 1】

表 1

公知の防錆剤	亜硝酸カルシウム	記号CN
	トリエタノールアミン	記号TEA
アルキルジアミン	N-硬化牛脂アルキル-1,3-ジアミノプロパン (ライオン・アクゾ社製, 商品名:DUOMEEN HT FLAKE)	記号ADA1
	N-ヤシアルキル-1, 3-ジアミノプロパン (ライオン・アクゾ社製, 商品名:DUOMEEN CD)	記号ADA2
アルキルアミン	オクタデシルアミン (商品名:ARMEEN 18 FLAKE)	記号AA1
	硬化牛脂アルキルアミン (ライオン・アクゾ社製, 商品名:ARMEEN HT FLAKE)	記号AA2
アルキルアミン塩	オクタデシルアミンの酢酸塩 (ライオン・アクゾ社製, 商品名:ARMAC 18D)	記号ADAS

【 0 0 1 5 】

### 4 . 試験結果

試験結果は、表 2 に示す。表 2 の比較例 1 は塩化ナトリウム及び防錆剤を添加しない場合、比較例 2 は塩化ナトリウムを添加し防錆剤を添加しない場合、比較例 3 は塩化ナトリウム及び亜硝酸カルシウムを添加した場合、参考例 1 ~ 1 0 は、塩化ナトリウム及び防錆剤を添加した場合、実施例 1 および 2 は、塩化ナトリウム及び本発明のセメント組成物用防錆剤を添加した場合の結果を示す。

【 0 0 1 6 】

#### 1 ) 凝結時間

塩化ナトリウムを添加し防錆剤を添加しない比較例 2 の凝結時間は、塩化ナトリウムの促進作用により、比較例 1 より早くなる。塩化ナトリウム及び亜硝酸カルシウムを添加した比較例 3 の凝結時間は、亜硝酸カルシウムの促進作用により、比較例 2 より更に早くなる。塩化ナトリウム及び本発明のセメント組成物用防錆剤を添加した実施例 1 および 2 の凝結時間は、比較例 2 とほぼ同程度であり、本発明のセメント組成物用防錆剤は、凝結への影響がない。

【 0 0 1 7 】

#### 2 ) 圧縮強度

塩化ナトリウムを添加し防錆剤を添加しない比較例 2、3 及び実施例 1 および 2 の材齢 3 日の圧縮強度は、塩化ナトリウムの早強作用により、比較例 1 より大きくなる。塩化ナトリウム及び本発明のセメント組成物用防錆剤を添加した実施例 1 および 2 の材齢 3、28 日の圧縮強度は、比較例 2 とほぼ同程度であり、本発明のセメント組成物用防錆剤は、圧縮強度への影響がない。

【 0 0 1 8 】

【表 2】

表 2

	塩化ナトリウム 添加量 (%)	防 錆 剤		凝結時間(h-m)		圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	
		種 類	添加量(%)	始 発	終 結	3日	28日
比較例1	無添加	無添加	—	5-55	7-25	30.2	58.6
比較例2	1.5	無添加	—	5-10	6-20	43.8	57.4
比較例3		CN	0.50	4-50	6-00	44.5	55.8
実施例1		ADAS	0.25	5-30	6-35	44.5	56.6
実施例2			0.50	5-40	6-40	44.2	57.6
参考例1		ADA1	0.25	5-05	6-25	43.6	58.2
参考例2			0.50	5-05	6-30	43.4	58.6
参考例3		ADA2	0.25	5-10	6-15	43.2	57.6
参考例4			0.50	5-10	6-20	43.4	57.8
参考例5		AA1	0.25	5-15	6-20	44.1	57.4
参考例6			0.50	5-10	6-15	44.2	57.5
参考例7		AA2	0.25	5-05	6-20	43.8	58.1
参考例8			0.50	5-10	6-15	43.6	58.0
参考例9		ADA1	0.25	5-30	6-35	44.2	57.3
		CN	0.25				
参考例10		ADA1	0.25	5-10	6-30	44.4	58.1
		TEA	0.10				

10

20

注) 表中の塩化ナトリウムおよび防錆剤の添加量はセメントに対する添加量を示す。

【0019】

### 3) 腐食抑制

試験結果は、図1に示す。塩化ナトリウムを添加し防錆剤を添加しない場合(比較例2)の電極電位と比較して、塩化ナトリウム及び亜硝酸カルシウムを添加した場合(比較例3)は、電極電位がより大きい値を示し腐食が抑制される。実施例2は、比較例2の電極電位より大きい値を示し腐食が抑制される。

【0020】

### 【発明の効果】

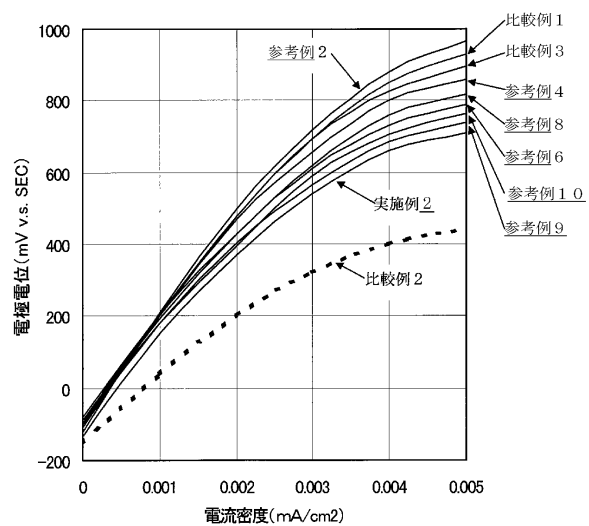
本発明のセメント組成物用防錆剤は、セメントの凝結や強度の発現性に悪影響を及ぼすことなく、多量に塩化物を含む環境においても鉄筋に対して優れた防錆効果を発揮することが認められる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】電流密度に対する電極電位の値により腐食の程度を表わすグラフである。

30

【図 1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 4 B 103:61

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C04B7/00-32/02  
C04B40/00-40/06  
C04B103/00-111/94