

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5113610号
(P5113610)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int.Cl.	F I	
C O 4 B 22/00 (2006.01)	C O 4 B 22/00	
C O 4 B 22/06 (2006.01)	C O 4 B 22/06	Z
C O 4 B 22/14 (2006.01)	C O 4 B 22/14	D
C O 4 B 22/08 (2006.01)	C O 4 B 22/08	A
C O 4 B 28/02 (2006.01)	C O 4 B 22/08	Z
請求項の数 5 (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-114817 (P2008-114817)
 (22) 出願日 平成20年4月25日(2008.4.25)
 (65) 公開番号 特開2009-263164 (P2009-263164A)
 (43) 公開日 平成21年11月12日(2009.11.12)
 審査請求日 平成23年1月5日(2011.1.5)

(73) 特許権者 000003296
 電気化学工業株式会社
 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
 日本橋三井タワー
 (72) 発明者 盛岡 実
 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電
 気化学工業株式会社 青海工場内
 審査官 小川 武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マスコンクリート用のセメント混和材及びセメント組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

遊離石灰と、アウイン、カルシウムシリケート、カルシウムフェライト、及びカルシウムアルミノフェライトから選ばれる一種又は二種以上の水硬性化合物とを含有する膨張物質を内包物とし、コートマイクロカプセル化によりカプセル皮膜剤でカプセル化してなり、カプセル皮膜剤が、ろう、硬化油、又はパラフィンであり、セメント混和材中の膨張物質とカプセル皮膜剤との配合割合が膨張物質とカプセル皮膜剤の合計100部中、膨張物質60~98部である、コンクリートの厚さが50cm以上のマスコンクリート用のセメント混和材

【請求項2】

遊離石灰と、無水セッコウとを含有する膨張物質を内包物とし、コートマイクロカプセル化によりカプセル皮膜剤でカプセル化してなり、カプセル皮膜剤が、ろう、硬化油、又はパラフィンであり、セメント混和材中の膨張物質とカプセル皮膜剤との配合割合が膨張物質とカプセル皮膜剤の合計100部中、膨張物質60~98部である、コンクリートの厚さが50cm以上のマスコンクリート用のセメント混和材。

【請求項3】

遊離石灰と、アウイン、カルシウムシリケート、カルシウムフェライト、及びカルシウムアルミノフェライトから選ばれる一種又は二種以上の水硬性化合物と、無水セッコウとを含有する膨張物質を内包物とし、コートマイクロカプセル化によりカプセル皮膜剤でカプセル化してなり、カプセル皮膜剤が、ろう、硬化油、又はパラフィンであり、セメント

混和材中の膨張物質とカプセル皮膜剤との配合割合が膨張物質とカプセル皮膜剤の合計100部中、膨張物質60～98部である、コンクリートの厚さが50cm以上のマスコンクリート用のセメント混和材。

【請求項4】

セメントと、請求項1～3のいずれか一項に記載のマスコンクリート用のセメント混和材とを含有してなるセメント組成物。

【請求項5】

請求項1～3のいずれか一項に記載のマスコンクリート用のセメント混和材において、コートマイクロカプセル化によりカプセル皮膜剤でカプセル化する方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に、土木・建築業界において使用されるマスコンクリート用のセメント混和材及びセメント組成物に関する。

本発明でいうマスコンクリートとは、コンクリートの厚さが50cm以上のコンクリート構造物を意味する。

【背景技術】

【0002】

近年、コンクリート構造物の高耐久化技術の確立が望まれている。それを達成する上で重要な技術の1つとして、膨張材が注目されている。

20

これは、膨張材の使用により、ひび割れを低減でき、コンクリート構造物の高寿命化に一定の役割を果たすためである。

【0003】

膨張材としては、古くより数多くの提案があり、近年、新たな提案もなされている（特許文献1～特許文献3参照）。

【0004】

しかしながら、温度上昇が著しいマスコンクリートの分野では、温度ひび割れが発生しやすく、その制御は極めて困難であるため、膨張材の使用のみでは、必ずしも温度ひび割れを制御できない場合も見受けられている。

【0005】

30

マスコンクリートの温度ひび割れ対策として、膨張材と特定のデキストリンを組み合わせたセメント混和材を使用する提案もなされている（特許文献4参照）。

このセメント混和材は、マスコンクリートで一定の温度ひび割れ低減効果を発揮するものである。

しかしながら、デキストリンは凝結遅延を伴うという課題があった。

【0006】

一方、マスコンクリートの温度ひび割れを抑制する目的で、遅延剤をカプセル化してコンクリートに添加する方法が提案されている（特許文献5、特許文献6参照）。

これらの方法は水和熱を制御する上で有効であるが、温度ひび割れを効果的に低減できるものではなかった。

40

これは、遅延剤が水和を阻害するために、セメント硬化体そのものはひび割れ抵抗性に劣る組織となり、水和熱を抑制したとしても、ひび割れ抑制にはそれほど大きな効果をもたらさないためと考えられる。また、やはり凝結遅延を伴うという課題があった。

【0007】

一方、1957年、アメリカのレジスターメーカーが、トラブルの多いインクリボンの代わりとなるノーカーボン複写紙を発明した。

これは無色染料液体をマイクロカプセル化し、発色剤と隔離し、筆圧等でマイクロカプセルが壊れた部分だけ印字される仕組みで、マイクロカプセル技術を世界で初めて製品化したものである。

【0008】

50

マイクロカプセルとは、内包物質をミクロン単位の小さな粒子にし、個々の粒子をそれぞれ薄い皮膜でくるんだものを意味する。

今日では、マイクロカプセル技術により、各分野で様々な機能を生み出している。

【0009】

しかしながら、マイクロカプセルの一般的な製法は、液中での製法が大多数を占めている。このため、水和反応を示すセメントや膨張材等はマイクロカプセル化を施すことが困難な現状にあった。

【0010】

【特許文献1】特公昭42-021840号公報

【特許文献2】特公昭53-031170号公報

【特許文献3】特開2001-064054号公報

【特許文献4】特開平07-232944号公報

【特許文献5】特開平10-081552号公報

【特許文献6】特開2005-289718号公報

【0011】

本発明者は、膨張材の水和反応性を、マイクロカプセル化技術によって制御することで、効果的に圧縮応力を導入でき、その結果として、曲げ耐力が向上し、ひび割れ抵抗性に優れるコンクリートが実現できるのではないかと考え、本発明をなし得たものである。この考えは、遅延剤をカプセル化する技術とは思想を全く異にするものであり、本発明では、膨張材は、凝結遅延を伴わないものである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、マスコンクリートの温度ひび割れの抑制に有効で、凝結遅延を伴わず、貯蔵安定性も良好で、しかも、添加量がより少なくて済むマスコンクリート用のセメント混和材及びセメント組成を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

即ち、本発明は、遊離石灰と、アウイン、カルシウムシリケート、カルシウムフェライト、及びカルシウムアルミノフェライトから選ばれる一種又は二種以上の水硬性化合物とを含有する膨張物質を、また、遊離石灰と、無水セッコウとを含有する膨張物質を、さらには、遊離石灰と、該水硬性化合物と、無水セッコウとを含有する膨張物質を内包物とし、カプセル皮膜剤でカプセル化してなり、カプセル皮膜剤が、ろう、硬化油、又はパラフィンであり、セメント混和材中の膨張物質とカプセル皮膜剤との配合割合が膨張物質とカプセル皮膜剤の合計100部中、膨張物質60～98部である、コンクリートの厚さが50cm以上のマスコンクリート用のセメント混和材であり、セメントと、該マスコンクリート用のセメント混和材とを含有してなるセメント組成物である。さらに、該マスコンクリート用のセメント混和材において、コートマイクロカプセル化によりカプセル皮膜剤でカプセル化する方法である。

【発明の効果】

【0014】

本発明のマスコンクリート用のセメント混和材及びセメント組成物は、土木分野で用いられるマッシュなコンクリートにおいて、マスコンクリートの温度ひび割れの抑制に有効で、凝結遅延を伴わず、貯蔵安定性も良好で、しかも、添加量がより少なくて済むなどの効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本発明における部や%は、特に規定しない限り質量基準で示す。

【0016】

10

20

30

40

50

マイクロカプセル化技術は、従来より、機械的方法（オリフィス法）、物理化学的方法（insitu 重合法、相分離法等）、及び化学的方法（界面重合法等）が知られる。

本発明では、マイクロカプセル化技術として、コートマイクロカプセル化と呼ばれる技術によりカプセル化することが可能である。

【0017】

このカプセル化の技術は、粉体に、直接、ワックスなどの皮膜形成剤をコーティングし、皮膜を形成し、冷却もしくは乾燥してカプセル化する製法である。そのため、水和反応を示すセメントや膨張材等もカプセル化することが可能となった。

また、一般のマイクロカプセルに比べ、コーティングするカプセル皮膜剤の使用量が少なくてすむのが特徴である。

10

【0018】

カプセル皮膜剤としては、ゼラチン、尿素樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、及びポリウレタ樹脂等の熱可塑性樹脂に加え、ろう、硬化油、パラフィン、油脂、脂肪酸、脂肪酸エステル、金属石鹼、及び高級アルコールなどが挙げられる。本発明では、マスコンクリートの温度ひび割れを効果的に抑制できる面から、ろう、硬化油、又はパラフィンを選定することが好ましい。

【0019】

ろう（蠟）とは、「ろうそく」を総称するものである。「ろうそく」には大別して、「和ろうそく」と「洋ろうそく」がある。

和ろうそくは主に蜜蠟を主原料とし、洋ろうそくは動物性油（魚油）を主原料としている。しかしながら、現在では、パラフィンとステアリン酸から合成されるものが大量生産されている。

20

【0020】

硬化油とは、脂肪油に水素を化合させてつくった人造脂肪を総称するものである。大豆油、ナタネ油、鯨油、及び魚油等の脂肪油は、オレイン酸、リノール酸、及びリノレン酸等の液体脂肪酸を多く含み、常温で液体であるが、これらの脂肪酸に水素を化合させると、常温で固体の脂肪であるステアリン酸になる。これが硬化油である。

【0021】

パラフィンとは、非揮発性の、精製した飽和炭化水素の混合物を総称するものである。

有機化学での分類としては、炭化水素化合物でアルカン(alkane、アルカン族、化学式では C_nH_{2n+2} とあらわされる)と呼ばれる物質の中で、炭素原子の数 n が20以上のものを総称するものである。

30

通常パラフィンは均一の物質ではなく「構成する炭素鎖」にさまざまなものが混ざっている。

パラフィンのなかで炭素鎖が長いものを多く含むものは固体状で、「石油ワックス」と呼ばれる。一方、炭素鎖に短いものが多く含まれるものは常温常圧で液状であり、「流動パラフィン」(liquid paraffin) と呼ばれる。本発明では、常温で固体状になるパラフィンを用いる。

【0022】

また、カプセル化は、複合化しても何ら差し支えなく、目的に応じて適用可能である。ここで言う複合化とは、カプセル皮膜剤を複数層にわたり重ねてコートする方法や、カプセル皮膜剤を混合して用いる方法を言う。例えば、カプセル被膜剤を重ねてコートする例としては、硬化油でコートした上にさらにパラフィンをコートすることが挙げられる。また、カプセル皮膜剤を混合して用いる例としては、硬化油とパラフィンワックスを混合して用いることなどが挙げられる。このようなカプセル皮膜剤の複合化により、より多機能・高性能なセメント混和材を得ることも可能である。

40

【0023】

本発明で使用する膨張物質とは、遊離石灰と、アウイン、カルシウムシリケート、カルシウムフェライト、及びカルシウムアルミノフェライトから選ばれる一種又は二種以上の水硬性化合物とを含有する膨張物質、遊離石灰と、無水セッコウとを含有する膨張物質、

50

遊離石灰と、アウイン、カルシウムシリケート、カルシウムフェライト、及びカルシウムアルミノフェライトから選ばれる一種又は二種以上の水硬性化合物と、無水セッコウとを含有する膨張物質であり、長期安定性が優れている。本発明では、膨張性能が良好なことから、遊離石灰 - 水硬性化合物 - 無水セッコウ系膨張物質を用いることが好ましく、特に遊離石灰含有量が40%を超える膨張物質が好ましい。

このような膨張物質としては、市販の膨張材や静的破碎材が利用できる。

膨張材や静的破碎材は、多数市販されており、その代表例としては、電気化学工業社製、商品名「デンカCSA」や「デンカパワーCSA」、住友大阪セメント社製、商品名「サクス」、太平洋マテリアル社製、商品名「エクспан」、「N-EX」、「プライスター」、及び「太平洋ジブカル」などが挙げられる。

10

【0024】

本発明の膨張物質の粒度は、特に限定されるものではないが、通常、ブレン比表面積値（以下、ブレン値という）で $2,000 \sim 6,000 \text{cm}^2/\text{g}$ の範囲にあり、 $2,500 \sim 4,000 \text{cm}^2/\text{g}$ 程度のものがより好ましい。

【0025】

本発明におけるセメント混和材中の膨張物質とカプセル皮膜剤との配合割合は、特に限定されるものではないが、通常、膨張物質とカプセル皮膜剤の合計100部中、膨張物質60～98部が好ましく、75～95部がより好ましい。カプセル皮膜剤は、2～40部が好ましく、5～25部がより好ましい。

【0026】

本発明で使用するセメントとしては、普通、早強、超早強、低熱、及び中庸熱等の各種ポルトランドセメント、これらポルトランドセメントに、高炉スラグ、フライアッシュ、又はシリカを混合した各種混合セメント、また、石灰石粉末等や高炉徐冷スラグ微粉末を混合したフィラーセメント、各種の産業廃棄物を主原料として製造される環境調和型セメント、いわゆるエコセメントなどが挙げられ、これらのうち的一种又は二種以上が使用可能である。

20

【0027】

本発明のマスコンクリート用のセメント混和材の使用量は、セメントとマスコンクリート用のセメント混和材からなるセメント組成物100部中、1～9部が好ましく、2～7部がより好ましい。

30

【0028】

本発明において、各材料の混合方法は特に限定されるものではなく、それぞれの材料を施工時に混合しても良いし、予め一部を、あるいは全部を混合しておいても差し支えない。

【0029】

混合装置としては、既存の如何なる装置も使用可能であり、例えば、傾胴ミキサ、オムニミキサ、ヘンシェルミキサ、V型ミキサ、及びナウタミキサなどの使用が可能である。

【実施例】

【0030】

以下、実験例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

【0031】

実験例1

表1に示す内包物とカプセル皮膜剤イを使用しコートマイクロカプセル化処理によって皮膜し、マスコンクリート用のセメント混和材を調製した。

セメントとセメント混和材からなるセメント組成物100部中、セメント混和材5部を使用した。単位セメント組成物量 $315 \text{kg}/\text{m}^3$ 、単位水量 $175 \text{kg}/\text{m}^3$ 、 s/a 41%、空気量 $4.5 \pm 1.5\%$ 、スランプ $8 \pm 2.5 \text{cm}$ のコンクリートを調製した。

調製したコンクリートの凝結時間と長さ変化率を測定すると共に、模擬壁に打設した際のひび割れ発生状況を確認した。結果を表1に併記する。

50

【 0 0 3 2 】

< 使用材料 >

ポルトランドセメント：普通ポルトランドセメント、市販品

内包物 A：膨張物質、遊離石灰 - 無水セッコウ系膨張物質、遊離石灰含有量50%、無水セッコウ含有量50%、ブレン値3,000cm²/g

内包物 B：膨張物質、遊離石灰 - アウイン - 無水セッコウ系膨張物質、遊離石灰含有量50%、アウイン含有量20%、及び無水セッコウ含有量30%、ブレン値3,000cm²/g

内包物 C：膨張物質、遊離石灰 - カルシウムフェライト (2CaO・Fe₂O₃) - 無水セッコウ系膨張物質、遊離石灰含有量50%、カルシウムフェライト含有量20%、及び無水セッコウ含有量30%、ブレン値3,000cm²/g

10

内包物 D：膨張物質、遊離石灰 - カルシウムアルミノフェライト (4CaO・Al₂O₃・Fe₂O₃) - 無水セッコウ系膨張物質、遊離石灰含有量50%、カルシウムアルミノフェライト含有量20%、及び無水セッコウ含有量30%、ブレン値3,000cm²/g

内包物 E：膨張物質、遊離石灰 - カルシウムシリケート (3CaO・SiO₂) - カルシウムアルミノフェライト (4CaO・Al₂O₃・Fe₂O₃) 系膨張物質、遊離石灰含有量60%、カルシウムシリケート含有量30%、及びカルシウムアルミノフェライト含有量10%、ブレン値3,000cm²/g

内包物 F：膨張物質、遊離石灰 - カルシウムシリケート (3CaO・SiO₂) - カルシウムアルミノフェライト (4CaO・Al₂O₃・Fe₂O₃) - カルシウムアルミネート (3CaO・Al₂O₃) - 無水セッコウ系膨張物質、遊離石灰含有量55%、カルシウムシリケート含有量25%、カルシウムアルミノフェライト含有量5%、カルシウムアルミネート含有量5%、及び無水セッコウ含有量10%、ブレン値3,000cm²/g

20

内包物 G：遅延剤、市販の酒石酸

カプセル皮膜剤イ：市販のパラフィン、融点58

水：水道水

細骨材：新潟県姫川産、最大粒径5mm、比重2.62

粗骨材：新潟県姫川産、最大粒径25mm、比重2.64

【 0 0 3 3 】

< 測定方法 >

凝結時間：JIS A 6204に準じて測定した。

30

長さ変化率：JIS A &204 (B) に準じて材齢7日の膨張率を測定した。ただし、供試体は封緘養生とし、模擬壁のマスコンクリートの内部温度と同じ温度履歴を与えた。

ひび割れ発生状況：高さ2m×長さ10m×厚さ80cmの模擬壁を造成し、打設から2週間後にひび割れの発生状況を観察した。ひび割れ幅が0.2mm以上のひび割れが発生した場合は不可、ひび割れ幅が0.2mm未満のひび割れが発生した場合は可、ひび割れが認められない場合は良。

【 0 0 3 4 】

【表 1】

実験 No.	内包物 (部)	カプセル 皮膜剤 (部)	凝結時間 (時間-分)	長さ 変化率 ($\times 10^{-6}$)	ひび割れ 発生状況	備 考
1- 1	- 0	0	8- 30	- 30	不可	比較例
1- 2	A 93	7	8- 30	230	良	実施例
1- 3	B 93	7	8- 30	320	良	実施例
1- 4	C 93	7	8- 30	280	良	実施例
1- 5	D 93	7	8- 30	290	良	実施例
1- 6	E 93	7	8- 30	250	良	実施例
1- 7	F 93	7	8- 30	270	良	実施例
1- 8	G 93	7	16- 15	- 20	可	比較例

10

20

【 0 0 3 5 】

表 1 から、本発明に依れば、コンクリートの凝結の遅れは殆ど無く、長さ変化率はプラス側で、ひび割れの発生が殆ど無いことが分かる。一方、従来技術に該当する遅延剤を内包物とした場合には、凝結の遅れが著しく、ひび割れ低減効果も充分でないことがわかる。

30

【 0 0 3 6 】

実験例 2

内包物 B を使用し、表 2 に示すカプセル皮膜剤を用いたこと以外は実験例 1 と同様に行った。結果を表 2 に併記する。

< 使用材料 >

カプセル皮膜剤口：市販の硬化油、融点 54

カプセル皮膜剤ハ：市販のろう、融点 65

【 0 0 3 7 】

【表 2】

実験 No.	内包物 (部)	カプセル皮膜剤 (部)	凝結時間 (時間-分)	長さ変化率 ($\times 10^{-6}$)	ひび割れ発生状況	備考
2- 1	B 100	— 0	8- 30	195	可	比較例
2- 2	B 98	イ 2	8- 15	250	良	実施例
2- 3	B 95	イ 5	8- 25	280	良	実施例
1- 3	B 93	イ 7	8- 30	320	良	実施例
2- 4	B 90	イ 10	8- 30	300	良	実施例
2- 5	B 80	イ 20	8- 45	270	良	実施例
2- 6	B 75	イ 25	8- 50	260	良	実施例
2- 7	B 60	イ 40	9- 0	240	良	実施例
2- 8	— 0	イ 100	10- 0	- 20	不可	比較例
2- 9	B 93	ロ 7	8- 30	320	良	実施例
2-10	B 93	ハ 7	8- 30	390	良	実施例

10

20

【 0 0 3 8 】

表 2 から、本発明に依れば、コンクリートの凝結の遅れは殆ど無く、長さ変化率はプラス側で、ひび割れの発生が殆ど無いことが分かる。

また、カプセル化していないものと比べて膨張性能に優れることがわかり、低添加で済むことが伺える。

30

【 0 0 3 9 】

実験例 3

内包物 B 93部とカプセル皮膜剤イ 7 部の配合割合とし、セメント組成物100部中、セメント混和材の使用量を表 3 に示すように変化したこと以外は実験例 1 と同様に行った。結果を表 3 に併記する。

【 0 0 4 0 】

【表 3】

実験 No.	セメント混和 材の使用量 (部)	凝結時間 (時間-分)	長さ 変化率 ($\times 10^{-6}$)	ひび割れ 発生状況	備 考
1- 1	0	8-30	- 30	不可	比較例
3- 1	1	8-30	60	可	実施例
3- 2	2	8-30	110	良	実施例
3- 3	3	8-30	210	良	実施例
1- 3	5	8-30	320	良	実施例
3- 4	7	8-40	450	良	実施例
3- 5	9	8-50	650	良	実施例

10

20

【0041】

表3から、本発明に依れば、コンクリートの凝結の遅れは殆ど無く、長さ変化率はプラス側で、ひび割れの発生が殆ど無いことが分かる。

【0042】

実験例4

内包物B93部とカプセル被膜剤イ7部の配合割合とし、セメント組成物100部中、セメント混和材5部を使用してセメント組成物を調製し、セメント混和材の貯蔵安定性を評価したこと以外は実験例1と同様に行った。結果を表4に併記する。

30

【0043】

<貯蔵安定性の試験方法>

ダブルピンチの紙袋にセメント混和材20kgを入れ、ヒートシールにより封袋し、これを35℃で相対湿度が90%の高温多湿の環境下で4週間保管した。これを促進貯蔵と呼ぶ。セメント混和材の貯蔵安定性を評価するため、促進貯蔵を行う前と後で製品性能の経時変化を確認した。

【0044】

【表 4】

実験 No.	内包物 (部)	カプセル 皮膜剤 (部)	貯蔵の 前後	凝結時間 (時間-分)	長さ 変化率 ($\times 10^{-6}$)	ひび割れ 発生状況	備 考
2- 1	B	なし	前	8- 30	195	可	比較例
4- 1	B	なし	後	8- 30	120	不可	比較例
1- 3	B	あり	前	8- 30	320	良	実施例
4- 2	B	あり	後	8- 30	310	良	実施例

10

【 0 0 4 5 】

表 4 から、本発明に依れば、貯蔵安定性が格段に向上していることが分かる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 4 B 103/60 (2006.01) C 0 4 B 28/02
C 0 4 B 22/14 B
C 0 4 B 103:60

(56) 参考文献 特開平 0 2 - 0 9 7 4 4 3 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 6 1 2 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 3 1 4 8 4 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 8 4 5 5 5 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 4 7 7 3 8 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C 0 4 B 7 / 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