

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-129092

(P2015-129092A)

(43) 公開日 平成27年7月16日(2015.7.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 28/02 (2006.01)	C O 4 B 28/02	4 G 1 1 2
C O 4 B 28/04 (2006.01)	C O 4 B 28/04	
C O 4 B 22/14 (2006.01)	C O 4 B 22/14	B
C O 4 B 18/08 (2006.01)	C O 4 B 18/08	Z
C O 4 B 18/14 (2006.01)	C O 4 B 18/14	A

審査請求 有 請求項の数 24 O L 外国語出願 (全 62 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-79580 (P2015-79580)	(71) 出願人	503343336
(22) 出願日	平成27年4月8日 (2015.4.8)		コンストラクション リサーチ アンド
(62) 分割の表示	特願2012-527297 (P2012-527297) の分割		テクノロジー ゲーエムペーハー
原出願日	平成22年8月31日 (2010.8.31)		Construction Research & Technology GmbH
(31) 優先権主張番号	09169299.6		ドイツ連邦共和国 デー-83308 ト
(32) 優先日	平成21年9月2日 (2009.9.2)		ロストベルク、ドクトル-アルベルト-フ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ランク-シュトラッセ 32
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アイゼル・フェリックス=ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吹付け可能な水硬性結合剤組成物及びその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 基質、特にトンネル表面、坑内表面、建築物のトレンチ及びシャフトをコンクリート又はモルタルでコーティングするための吹付けコンクリート又は吹付けモルタルといった、吹付け可能な水硬性結合剤組成物を提供する。

【解決手段】 主要成分として、水、骨材、水硬性結合剤、凝結促進剤を含有する吹付け可能な水硬性結合剤組成物の製造方法において、ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) 含有成分を、あらかじめ及び/又はスプレーノズルに添加することを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

主要成分として、水、骨材、水硬性結合剤、凝結促進剤を含有する吹付け可能な水硬性結合剤組成物の製造方法において、ケイ酸カルシウム水和物（C - S - H）含有成分を、スプレーノズルの前及び／又はスプレーノズルに添加することを特徴とする、前記製造方法。

【請求項 2】

前記水硬性結合剤が、セメント、石膏、バサニ石又は無水石膏、石灰、潜在水硬性結合剤（例えばフライアッシュ、高炉スラグ又はポゾラン）、これらの混合物、好ましくはポルトランドセメントであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記骨材が、粒度分布が好ましくは 0 ~ 16 mm の、好ましくは 0 ~ 8 mm の砂、顆粒、砂利からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記凝結促進剤が主要成分として、硫酸塩、酸化状態が + 3 のアルミニウム、又はこれらの混合物を含有することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記凝結促進剤が、当該凝結促進剤の質量に対して硫酸塩を 15 ~ 40 質量%、及び／又は当該凝結促進剤の質量に対して酸化状態 3 のアルミニウムを 3 ~ 10 質量%、含有することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記ケイ酸カルシウム水和物含有成分が、ケイ酸カルシウム水和物（C - S - H）又は C - S - H 含有混合物であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記ケイ酸カルシウム水和物を、0.5 ~ 2.0、好ましくは 0.7 ~ 1.9、より好ましくは 1.6 ~ 1.8 のカルシウム / ケイ素（Ca / Si）モル比で使用することを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記 C - S - H 含有成分が、液体又は固体であり、好ましくは分散液であることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記水硬性結合剤を、300 ~ 600 kg / m³、好ましくは 380 ~ 500 kg / m³、より好ましくは 350 ~ 450 kg / m³ の分量で使用することを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記ケイ酸カルシウム水和物（C - S - H）含有成分を、セメントプラント中の水硬性結合剤、生コンクリートプラント中の水硬性結合剤、コンクリートミキサー車、運搬ポンプ及び／又はスプレーノズルに添加することを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記ケイ酸カルシウム水和物（C - S - H）含有成分が、水溶性カルシウム化合物を水溶性ケイ酸塩化合物と反応させることによって入手可能であり、

前記水溶性カルシウム化合物と前記水溶性ケイ酸塩化合物との反応を、好ましくは 1 つ以上の水溶性ポリマーの存在下で、最も好ましくは、EN 934 - 2 に基づき好ましくは水硬性結合剤用の流動化剤として好適な分散剤としての櫛形ポリマーの存在下で、実施することを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

50

請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法によって製造可能な、吹付け可能な水硬性結合剤含有組成物。

【請求項 13】

さらに高流動化剤、好ましくはポリカルボキシレートエーテルを含有する、より好ましくは懸濁液として含有する、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

請求項 12 又は 13 に記載の組成物を基質コーティング用に吹付けコンクリート又は吹付けモルタルとして使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は吹付け可能な水硬性結合剤組成物の製造方法、当該吹付け可能な水硬性結合剤組成物及び当該組成物の使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

コンクリートなどのセメント系組成物を、ノズルから吹付けすることで基質に塗布することは確立された技術であって、トンネルライニングなどに幅広く応用されている。かかる組成物はスプレーノズルまで容易に（通常はポンピングによって）運ぶことができなければならない。これは、ポンピングし吹付けするセメント系組成物に、混合の段階で、当該混合物の流動性を高める混合剤を添加することによって達成できる。当業者に既知であって使用されているかかる混合剤はきわめて幅広く、例えばスルホン化メラミンホルムアルデヒド縮合物、スルホン化ナフタレンホルムアルデヒド縮合物又はアクリルポリマー類が挙げられる。

20

【0003】

吹付けコンクリート又は「ショットクリート」は地下の構造物に主として使用される。その応用においては、凝結促進剤及び空気を添加したモルタル又はコンクリートをノズルに運び、高速で空気圧により基質に射出する。実際、コンクリートが落ちずに壁に接着し、早期の入場及び掘削を可能にし、安全性及び効率的な建設が保証されるには、素早い凝結及び早期強度発現が必要となる。機械的特性を迅速に発現する促進剤を吹付けコンクリート又は吹付けモルタルに添加するのは、かかる理由である。

30

【0004】

凝結促進剤は、C3A及びC3Sといったクリンカー相の水和工程、硫酸塩担体の消費量及び最初の段階における細孔溶液の化学組成に影響を及ぼすことが知られている。凝結促進剤の添加により硬化が迅速になるのは、エトリンサイトなどの水和生成物が大量に生成されるためであるが、その結果強度が早期に発現されにくくなる場合があり、文献においてこれはケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)の生成が緩徐になることに起因するとされている。

【0005】

(1)ケイ酸カルシウム水和物からなる硬化促進剤及び(2)凝結促進剤のケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)を添加することにより、沈殿が著明に促進され、機械的特性の発現を早めることができる。

40

【0006】

液体急結剤の製造方法がEP08170692.1に記載されており、その液体急結剤は硫酸アルミニウム及び/又はヒドロキシ硫酸アルミニウムを含有する液体急結剤を含有する。EP1878713は、25~40質量%の硫酸アルミニウム、分散液中の硫酸塩に対するアルミニウムのモル比が1.35~0.70になるような1つ以上の追加のアルミニウム化合物及びケイ酸マグネシウムを包含する無機安定剤を主成分とする促進剤について記載している。セメント系組成物を吹付けることでセメント系組成物の層を基質に塗布する方法は、EP0812812に記載されている。EP1964825による促進剤

50

及び水硬性結合剤のための硬化促進剤は、硫酸塩、アルミニウム、有機酸及び/又は鉍酸及びケイ酸を包含する。WO 2005/075381は、硫酸塩、アルミニウム及び有機酸を包含し、有機酸に対するアルミニウムのモル比が0.65未満である、水を主成分とする促進剤及び水硬性結合剤のための硬化促進剤について記載している。

【0007】

ショットクリート及びその他のセメント含有材料のための従来の凝結促進剤は、凝結が迅速で早期強度発現が比較的緩徐になるか、凝結が緩徐で早期強度発現が迅速であるかのいずれかであるという点が特徴である。さらに、コンクリートにおける凝結促進剤の性能に関する結果は、しばしば、セメントの種類、コンクリート混合物のデザイン及び気温によって変化することが多い。塗布前にこれらの要素すべてを考慮に入れても、既知の凝結促進剤を用いたトンネル掘削プロジェクトが増加している現状で必要とされるきわめて早期の強度発現を達成することは困難である。したがって、世界中のさまざまなセメントに対応し、多岐にわたる規格に合致する、より効率的できわめて頑強な促進剤に対する需要度は高い。

10

【0008】

さらに、水硬性結合剤を包含する建築材料混合物のための促進剤は、典型的には当該水硬性結合剤の早期強度発現を加速させる硬化促進剤も含有する。

【0009】

WO 02/070425によれば、ケイ酸カルシウム水和物はかかる硬化促進剤として使用することができる。ただし、市販のケイ酸カルシウム水和物及びその分散液は、ほぼ効果のない硬化促進剤としてしかみられていない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】EP 08170692.1

【特許文献2】EP 1878713

【特許文献3】EP 0812812

【特許文献4】EP 1964825

【特許文献5】WO 2005/075381

【特許文献6】WO 02/070425

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、基質、特にトンネル表面、坑内表面、建築物のトレンチ及びシャフトをコンクリート又はモルタルでコーティングするための吹付けコンクリート又は吹付けモルタルといった、吹付け可能な水硬性結合剤組成物を提供することである。

【0012】

驚くべきことに、水硬性結合剤組成物、特に吹付けコンクリート又は吹付けモルタルにおいて凝結及び早期強度発現を加速させる新しい化学系が見出された。

【課題を解決するための手段】

40

【0013】

本発明は、主要成分として、水、骨材、水硬性結合剤、凝結促進剤を含有する吹付け可能な水硬性結合剤組成物の製造方法において、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)含有成分を、あらかじめ及び/又はスプレーノズルに添加することを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)とアルカリフリー($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} < 1$ 質量%)凝結促進剤の組み合わせの早期水和動態に対する影響を示す。

【図2】ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)とアルカリに富む(EN 480-12に基づき $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} > 1.0$ 質量%)凝結促進剤の組み合わせの早期水和動態に対する影響

50

を示す。

【図3】ポルトランドセメントタイプⅠの早期強度発現に対する本発明による組み合わせの影響を示す。

【図4】ポルトランドセメントタイプⅠⅠの早期強度発現に対する本発明による組み合わせの影響を示す。

【図5】なる量のケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)を用いた場合の、ポルトランドセメントタイプⅠⅠの早期強度発現に対する本発明による組み合わせの影響を示す。

【図6】異なる温度におけるポルトランドセメントタイプⅠⅠの早期強度発現に対する本発明による組み合わせの影響を示す。

【発明を実施するための形態】

10

【0015】

発明の詳細な説明

既知の凝結促進剤の欠点は、吹付けコンクリートといった組成物を含有する水硬性結合剤において、凝結が早いためにしばしば早期強度発現が緩徐になることである。

【0016】

本発明の目的は、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)を含有する成分をスプレーノズルの前及び/又はスプレーノズルに添加することを特徴とする、成分として、水、骨材、水硬性結合剤、凝結促進剤を含有する吹付け可能な水硬性結合剤組成物の製造方法を提供することである。

【0017】

20

驚くべきことに、ケイ酸カルシウム水和物は、水硬性結合剤組成物中の凝結促進剤の性能を高め、それによって当該水硬性結合剤の硬化度を高めることが見出された。

【0018】

したがって、本発明は、水硬性結合剤組成物、特に吹付けコンクリートにおいて凝結及び早期強度発現を加速させる新しい化学系を提供する。現在、特定の化学系が(1)硬化剤及び(2)凝結促進剤の組み合わせによって製造できることが見出されている。(1)の硬化剤はケイ酸カルシウム水和物を含有する。(2)の凝結促進剤は、例えば硫酸アルミニウム又はケイ酸ナトリウムを主成分とする、吹付けコンクリート用のあらゆる種類のアルカリフリー又はアルカリ含有凝結促進剤から構成される。硬化促進剤はノズル部分で凝固促進剤と同時に添加されてもよい。

30

【0019】

特に基質上に吹付けられる場合、コンクリートなどのセメント系組成物はきわめて迅速に凝結しなければならない。かかる使用においては、アルミン酸ナトリウム及び水酸化アルカリ金属を含む強力な促進剤が使用されてきた。しかし、これらの促進剤はアルカリ度が高いため、その使用においては、取り扱い及び作業環境がきわめて不快なものとなる。したがって、アルミニウム化合物を含有し、低アルカリ及びアルカリフリーの促進剤が提案されてきた。

【0020】

通常吹付けコンクリート及びセメント含有材料用アルカリフリー凝結促進剤は、凝結が迅速で早期強度発現が比較的緩徐になるか、凝結が緩徐で早期強度発現が迅速であるかのいずれかであるという点を特徴とする。

40

【0021】

原則として、硬化促進剤は無機及び有機成分を含有する。無機成分は、マグネシウム及びアルミニウムなどの外部イオンを含有することのできる修飾された微細分散ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)とみなすことができる。好ましい方法に基づくこのケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)は、水溶性カルシウム化合物を水溶性ケイ酸塩化合物と反応させることによって製造され、この水溶性カルシウム化合物の水溶性ケイ酸塩化合物との反応は、好ましくは水硬性結合剤用の流動化剤として好適な水溶性櫛形ポリマーを含有する水溶液の存在下で実施され、及び/又は好ましくは

(I) ポリエーテル側鎖、好ましくはポリアルキレングリコール側鎖、より好ましくはポ

50

リエチレングリコール側鎖を有する芳香族又はヘテロ芳香族成分からなる1つ以上の構造単位及び

(II) 1つ以上のリン酸エステル基及び/又はその塩を有する芳香族又はヘテロ芳香族成分からなる1つ以上の構造単位

を含有する重縮合体を、水硬性結合剤用の流動化剤として好適な水溶性櫛形ポリマーを含有する水溶液中で実施するのがよい。

【0022】

好ましくは、反応を実施するための水溶液は、櫛形ポリマーのほか、第二のポリマーを含有するのがよい。第二のポリマーは、本実施形態の以下の文章及びその後の実施形態で記述するような重縮合体である。好ましくは、当該重縮合体とともに使用する櫛形ポリマーは、ラジカル重合によって入手できるのがよい。

10

【0023】

本実施形態による重縮合体は、先行技術(米国特許20080108732A1)において、セメント系組成物の高流動化剤として有効であることが知られている。米国特許20080108732A1は、従来使用されてきた重縮合体に比して無機結合剤懸濁液の流動化効果を高め、この効果を長期間にわたって維持する(「スランプ保持性」)、(A) 5~10個の炭素原子又はヘテロ原子を有し、(B) 1つ以上のオキシエチレン又はオキシプロピレン基及びアルデヒドを有し、(C) ホルムアルデヒド、グリオキシル酸及びベンズアルデヒド又はその混合物から選択される芳香族又はヘテロ芳香族化合物を主成分とする重縮合体について記載している。特定の実施形態において、これらはリン酸塩含有重縮合体(phosphated polycondensate)であつてもよい。

20

【0024】

典型的には、前記重縮合体は、(I) ポリエーテル側鎖、好ましくはポリアルキレングリコール側鎖、より好ましくはリエチレングリコール側鎖を有する芳香族又はヘテロ芳香族成分からなる1つ以上の構造単位を含有する。ポリエーテル側鎖、好ましくはリエチレングリコール側鎖を有する芳香族又はヘテロ芳香族成分からなるこの構造単位は、好ましくはアルコキシル化、好ましくはエトキシル化されたヒドロキシ官能化芳香化合物又はヘテロ芳香化合物(例えば芳香化合物はフェノキシエタノール、フェノキシプロパノール、2-アルコキシフェノキシエタノール類、4-アルコキシフェノキシエタノール類、2-アルキルフェノキシエタノール類、4-アルキルフェノキシエタノール類から選択することができる)及び/又はアルコキシル化、好ましくはエトキシル化されたアミノ官能化芳香化合物又はヘテロ芳香化合物(例えば芳香化合物はN,N-(ジヒドロキシエチル)アニリン、N,N-(ヒドロキシエチル)アニリン、N,N-(ジヒドロキシプロピル)アニリン、N,N-(ヒドロキシプロピル)アニリンから選択することができる)から選択するのがよい。より好ましいのはアルコキシル化フェノール誘導体(例えばフェノキシエタノール又はフェノキシプロパノール)であり、最も好ましいのは平均分子量が300~10,000g/molのアルコキシル化、特にエトキシル化フェノール誘導体(例えばリエチレングリコールモノフェニルエーテル類)である。

30

【0025】

典型的には、前記重縮合体は、(II) 1つ以上のリン酸エステル基及び/又はリン酸エステル基の塩を有する芳香族又はヘテロ芳香族成分からなる1つ以上のリン酸塩含有構造単位を含有し、前記芳香族又はヘテロ芳香族成分は、好ましくはアルコキシル化されたヒドロキシ官能化芳香化合物又はヘテロ芳香化合物(例えばフェノキシエタノールホスフェート、リエチレングリコールモノフェニルエーテルホスフェート類など)及び/又はアルコキシル化されたアミノ官能化芳香化合物又はヘテロ芳香化合物(例えばN,N-(ジヒドロキシエチル)アニリンジホスフェート、N,N-(ジヒドロキシエチル)アニリンホスフェート、N,N-(ヒドロキシプロピル)アニリンホスフェートなど)の群から選択され、1つ以上のリン酸エステル基及び/又はリン酸エステル基の塩を有するのがよい(例えばリン酸のエステル化及び塩基の任意の追加による)。より好ましいのは1つ以上のリン酸エステル基及び/又はリン酸エステル基の塩を有するアルコキシル化フェノール

40

50

類（例えばエチレングリコールが25単位未満であるポリエチレングリコールモノフェニルエーテルホスフェート類）であり、最も好ましくはそれぞれ平均分子量が200～600 g/molのアルコキシル化フェノール類（例えばフェノキシエタノールホスフェート、エチレングリコール単位が2～10のポリエチレングリコールモノフェニルエーテルホスフェート類など）、1つ以上のリン酸エステル基及び/又はリン酸エステル基の塩を有するアルコキシル化フェノール類である（例えばリン酸のエステル化及び塩基の任意の追加による）。

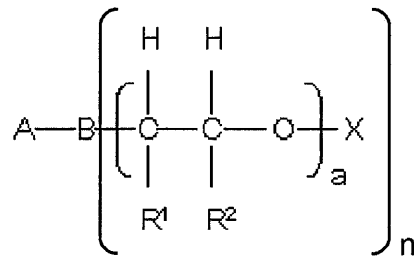
【0026】

本発明の別の実施形態において、製造方法は重縮合体の構造単位（I）及び（II）が以下の一般式で表されることを特徴とする：

（I）

【化1】

（I）



式中、

Aは同一であるか異なり、5～10個の炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族又はヘテロ芳香族化合物によって表され、

Bは同一であるか異なり、N、NH又はOによって表され、

BがNであればnは2であり、BがNH又はOであればnは1であり、

R¹及びR²は互いに独立して同一であるか異なり、分岐鎖又は直鎖C₁～C₁₀アルキル基、C₅～C₈シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又はHによって表され、

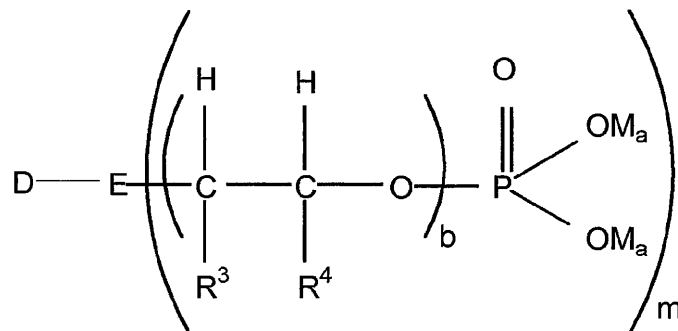
aは同一であるか異なり、1～300の整数によって表され、

Xは同一であるか異なり、分岐鎖又は直鎖C₁～C₁₀アルキル基、C₅～C₈シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又はH、好ましくはHによって表され、

（II）

【化2】

（II）



式中、

Dは同一であるか異なり、5～10個の炭素原子を有する置換又は非置換のヘテロ芳香族化合物によって表され、

Eは同一であるか異なり、N、NH又はOによって表され、

EがNであればmは2であり、EがNH又はOであればmは1であり、

R^3 及び R^4 は互いに独立して同一であるか異なり、分岐鎖又は直鎖 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又はHによって表され、
bは同一であるか異なり、1~300の整数によって表され、

Mは互いに独立してアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン及び/又はHであり、アルカリ土類金属イオン1/2の場合、aは1である。

【0027】

重縮合体の一般式(I)及び(II)に示されたA及びDは、好ましくはフェニル、2-ヒドロキシフェニル、3-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニル、2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、ナフチル、2-ヒドロキシナフチル、4-ヒドロキシナフチル、2-メトキシナフチル、4-メトキシナフチル、好ましくはフェニルによって表されるのがよく、A及びBが互いに独立して選択され、いずれも前記化合物の混合物からなることができるのがよい。B及びEは互いに独立して、好ましくはOによって表されるのがよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 基は互いに独立して選択され、好ましくはH、メチル、エチル又はフェニルによって、特に好ましくはH又はメチルによって、特に好ましくはHによって表されるのがよい。

10

【0028】

一般式(I)のaは1~300、特に3~200、特に好ましくは5~150の整数によって表されるのがよく、一般式(II)のbは1~300、好ましくは1~50、特に好ましくは1~10の整数によって表されるのがよい。長さがa及びbによってそれぞれ規定されるそれぞれの基は、ここでは均一の構成単位から構成されてよいが、異なる構成単位の混合物も好都合である。さらに、一般式(I)又は(II)の基は、互いに独立して、それぞれ同じ鎖長を有し、すなわち、a及びbがいずれも一つの数字で表されることができる。ただし、通例、異なる鎖長を有する混合物がいずれの場合も存在し、当該重縮合体の構造単位である基がa及びbについて独自に異なる数値を有する場合は好都合である。

20

【0029】

本発明によるリン酸塩含有重縮合体の平均分子量は多くの場合5,000~200,000 g/mol、好ましくは10,000~100,000 g/mol、特に好ましくは15,000~55,000 g/molである。

30

【0030】

リン酸塩含有重縮合体は、例えばナトリウム、カリウム、有機アンモニウム、アンモニウム及び/又はカルシウム塩、好ましくはナトリウム及び/又はカルシウム塩といった塩の形態でも存在することができる。

【0031】

典型的には、構造単位(I):(II)のモル比は、1:10~10:1、好ましくは1:8~1:1であるのがよい。ポリマーの陰電荷が比較的高ければ懸濁液の安定性に好影響を及ぼすため、重縮合体中で構造単位(II)の率が比較的高いのが有益である。

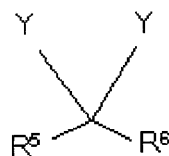
【0032】

本発明の好ましい実施形態において、重縮合体はさらに以下の式で表される構造単位(III)を含有する：

40

(III)

【化3】



式中、

50

Yは互いに独立して同一であるか異なり、(I)、(II)又は重縮合体の追加の成分によって表され、

R⁵は同一であるか異なり、H、CH₃、COOH又は5～10個の炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族又はヘテロ芳香族化合物、好ましくはHによって表され、

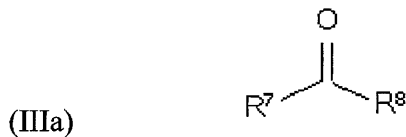
R⁶は同一であるか異なり、H、CH₃、COOH又は5～10個の炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族又はヘテロ芳香族化合物、好ましくはHによって表される。

【0033】

重縮合体は典型的には、(I)ポリエーテル側鎖(例えばポリ(エチレングリコール)モノフェニルエーテル)を有する芳香族又はヘテロ芳香族成分からなる1つ以上の構造単位及び(II)1つ以上のリン酸エステル基及び/又はリン酸エステル基の塩(例えばフェノキシエタノールリン酸エステル)を有する芳香族又はヘテロ芳香族成分からなる1つ以上の構造単位を、(IIIa)ケト基を有するモノマーと反応させる方法によって製造される。好ましくは、ケト基を有するモノマーは以下の一般式(IIIa)によって表されるのがよく、

(IIIa)

【化4】



式中、

R⁷は同一であるか異なり、H、CH₃、COOH及び/又は5～10個の炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族又はヘテロ芳香族化合物、好ましくはHによって表され、

R⁸同一であるか異なり、H、CH₃、COOH及び/又は5～10個の炭素原子を有する置換又は非置換芳香族又はヘテロ芳香族化合物、好ましくはHによって表される。

【0034】

好ましくは、ケト基を有するモノマーはケトン類の群から選択され、好ましくはアルデヒド、最も好ましくはホルムアルデヒドであるのがよい。一般式(IIIa)による化学物質の例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、グリオキシル酸及び/又はベンズアルデヒドが挙げられる。ホルムアルデヒドが好ましい。

【0035】

典型的には、構造単位(III)のR⁵及びR⁶は、互いに独立して同一であるか異なり、H、COOH及び/又はメチルによって表される。最も好ましいのはHである。

【0036】

本発明の別の好ましい実施形態において、重縮合体における構造単位[(I)+(II)]:(III)のモル比は1:0.8～3である。

【0037】

好ましくは、重縮合は酸性触媒の存在下で実施するのがよく、この酸性触媒は好ましくは硫酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸又はその混合物であるのがよい。重縮合及びリン酸化は、温度20～150、気圧1～10バールで実施するのが有益である。特に、80～130が好都合であることが証明されている。反応時間は、温度、使用するモノマーの化学的性状及び所望の架橋度によって0.1～24時間とすることができる。縮合反応がオルト位又はパラ位で起こることがあるため、構造単位I及び/又はIIに一置換モノマーを使用する場合、架橋が起こるのが好ましい。例えば反応混合物の粘度の測定などによって判定することもできる所望の重縮合度に達したら、反応混合物を冷却する。

【0038】

縮合及びリン酸化反応が終了した後、pH8～13及び温度60～130で、反応混合物に熱後処理を施してもよい。有益には5分から5時間かけた熱後処理の結果、反応溶

10

20

30

40

50

液中のアルデヒド含量、特にホルムアルデヒド含量を減少させることが実質的に可能である。あるいは、反応混合物に真空処理又は先行技術において既知のその他の方法を施して、(ホルム)アルデヒドの含量を減少させることができる。

【0039】

有効期限を引き延ばし、より優れた製品特性を得るためには、反応溶液を塩基性化合物で処理することが有益である。したがって、反応終了後、反応混合物を塩基性のナトリウム、カリウム、アンモニウム又はカルシウム化合物と反応させるのが好ましいと考えられている。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム又は水酸化カルシウムはこの反応混合物を中和するのに好ましいとされていることから、ここでは特に好都合であることが証明されている。ただし、その他のアルカリ金属及びアルカリ土類金属塩及び有機アミンの塩も、リン酸塩含有重縮合体の塩として好適である。

10

【0040】

リン酸塩含有重縮合体の混合塩も、重縮合体を2つ以上の塩基性化合物と反応させることによって製造することができる。

【0041】

使用する触媒は分離除去することもできる。これは、中和中に塩を生成することによって行うのが簡便である。硫酸を触媒として使用し、反応溶液を水酸化カルシウムで処理する場合、生成された硫酸カルシウムは、例えば濾過という簡単な方法により分離除去することができる。さらに、反応溶液のpHを1.0~4.0、特に1.5~2.0に調節することにより、塩水溶液からリン酸塩含有重縮合体を相分離によって分離し、単離することができる。その後、所望量の水中のリン酸塩含有重縮合体を採取することができる。ただし、透析、限外濾過又はイオン交換体の使用といった当業者には既知のその他の方法も、触媒を分離除去するのに好適である。

20

【0042】

好ましい実施形態において、水硬性結合剤用の流動化剤として好適な水溶性櫛形ポリマーは、主鎖上にエーテル基及び酸基を有する側鎖を含有するコポリマーとして存在する。

【0043】

好ましい実施形態においては、水硬性結合剤用の流動化剤として好適な水溶性櫛形ポリマーを、酸モノマー、好ましくはカルボン酸モノマー及びポリエーテルマクロモノマーの存在下でフリーラジカル重合によって生成されるコポリマーとして存在させ、酸モノマー、好ましくはカルボン酸モノマー及びポリエーテルマクロモノマーが重合単位の形態で組み込まれることによって、合計してコポリマーのすべての構造単位の45mol%以上、好ましくは80mol%以上が生成されるようにする。酸モノマーは、フリーラジカル共重合が可能で、1つ以上の炭素二重結合を有し、1つ以上の酸基、好ましくはカルボン酸基を含有し、水性培地中で酸として反応するモノマーを意味するものとして理解される必要がある。さらに、酸モノマーは、フリーラジカル共重合が可能で、1つ以上の炭素二重結合を有し、加水分解反応の結果として水性培地中で1つ以上の酸基、好ましくはカルボン酸基を形成し、水性培地中で酸として反応するモノマーを意味するものとして理解される必要がある(例:無水マレイン酸又は(メタ)アクリル酸の加水分解性エステル)。

30

【0044】

本発明の範疇において、ポリエーテルマクロモノマーは、コポリマー中に存在する当該ポリエーテルマクロモノマー構造単位が2個以上のエーテル酸素原子、好ましくは4個以上のエーテル酸素原子、より好ましくは8個以上のエーテル酸素原子、最も好ましくは15個以上のエーテル酸素原子を含有する側鎖を有することを条件として、フリーラジカル共重合が可能で、1つ以上の炭素二重結合を有し、2個以上のエーテル酸素原子を有する化合物とする。

40

【0045】

酸モノマー又はポリエーテルマクロモノマーを構成しない構造単位は、例えばスチレン及びスチレン誘導体(例えばメチル基置換誘導体など)、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ブタジエン、プロピオン酸ビニル、例えばエチレン、プロピレン及びノ又は(イソ)ブ

50

チレンなどの非飽和炭化水素であることができる。この一覧は完全に網羅されていない列記でしかない。好ましいのは、炭素二重結合が1つ以下であるモノマーである。

【0046】

本発明の好ましい実施形態において、水硬性結合剤用の流動化剤として好適な水溶性樹形ポリマーは、スチレン-マレイン酸ハーフエステルと単官能ポリアルキレングリコールのハーフエステルとのコポリマーである。好ましくは、かかるコポリマーは、モノマーのスチレン及び無水マレイン酸（又はマレイン酸）を第一段階でフリーラジカル重合して製造することができるのがよい。第二段階で、ポリアルキレングリコール、好ましくはアルキルポリアルキレングリコール（好ましくはアルキルポリエチレングリコール、最も好ましくはメチルポリエチレングリコール）をスチレンと無水マレイン酸のコポリマーと反応させて、酸基のエステル化を実現する。スチレンの完全又は部分的な代用として、例えばメチル基置換誘導体などのスチレン誘導体を使用することができる。

10

【0047】

この好ましい実施形態のコポリマー類は、米国特許5,158,996号に記載があり、その開示内容は本特許明細に組み込まれている。

【0048】

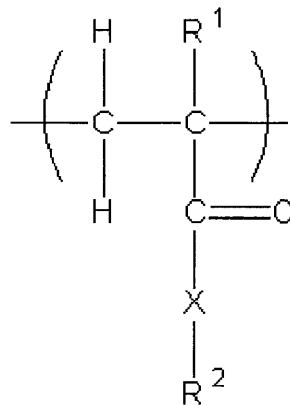
構造単位は、重合単位の形態をとる酸モノマーの組み込みによってコポリマー中に生成され、その構造単位は一般式(Ia)、(Ib)、(Ic)及び/又は(Id)に基づくものである：

20

(Ia)

【化5】

(Ia)



30

式中、

R¹は同一であるか異なり、H及び/又は非分岐鎖又は分岐鎖C₁-C₄アルキル基によって表され、

Xは同一であるか異なり、式中n=1、2、3又は4であるNH-(C_nH_{2n})及び/又は式中n=1、2、3又は4であるO-(C_nH_{2n})及び/又は存在しない単位によって表され、

40

R²は同一であるか異なり、Xが存在しない単位であってR²がOHによって表されることを条件として、OH、SO₃H、PO₃H₂、O-PO₃H₂及び/又はパラ置換C₆H₄-SO₃Hによって表され、

(Ib)

3又は4である $(C_nH_{2n})-SO_3H$ 、式中 $n=0, 1, 2, 3$ 又は4、好ましくは1、2、3又は4である $(C_nH_{2n})-OH$ ；式中 $n=0, 1, 2, 3$ 又は4、好ましくは1、2、3又は4である $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ 、式中 $n=0, 1, 2, 3$ 又は4、好ましくは1、2、3又は4である $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ 、 $(C_6H_4)-SO_3H$ 、 $(C_6H_4)-PO_3H_2$ 、 $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ 及び/又は $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)-R^9$ [式中 m は0、1、2、3又は4、好ましくは1、2、3又は4であり、 e は0、1、2、3又は4、好ましくは1、2、3又は4であり、 A' は式中 x' が2、3、4又は5である $C_{x'}H_{2x'}$ 及び/又は $CH_2C(C_6H_5)H-$ であり、 x' は1~350の整数であり、 R^9 は同一であるか異なり、非分岐鎖又は分岐鎖 C_1-C_4 アルキル基である] によって表される。

10

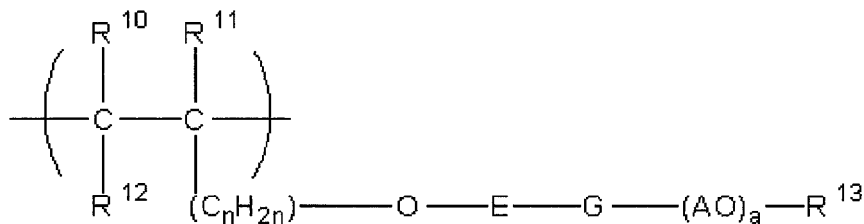
【0049】

典型的には、構造単位は、重合単位の形態をとるポリエーテルマクロモノマーの組み込みによってコポリマー中に生成され、その構造単位は一般式(IIa)、(IIb)及び/又は(IIc)に基づくものである：

(IIa)

【化9】

(IIa)



20

式中、

R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ同一であるか異なり、互いに独立して、H及び/又は非分岐鎖又は分岐鎖 C_1-C_4 アルキル基によって表され、

E は同一であるか異なり、非分岐鎖又は分岐鎖 C_1-C_6 アルキレン基、好ましくは C_2-C_6 アルキレン基、シクロヘキシレン基、 $CH_2-C_6H_{10}$ 、オルト-、メタ-又はパラ置換 C_6H_4 及び/又は存在しない単位によって表され、

30

G は同一であるか異なり、 E が存在しない単位であって G も存在しない単位として存在することを条件として、O、NH及び/又はCO-NHによって表され、

A は同一であるか異なり、式中 $x=2, 3, 4$ 及び/又は5(好ましくは $x=2$)である C_xH_{2x} 及び/又は $CH_2CH(C_6H_5)$ によって表され、

n は同一であるか異なり、0、1、2、3、4及び/又は5によって表され、

a は同一であるか異なり、2~350(好ましくは10~200)の整数によって表され、

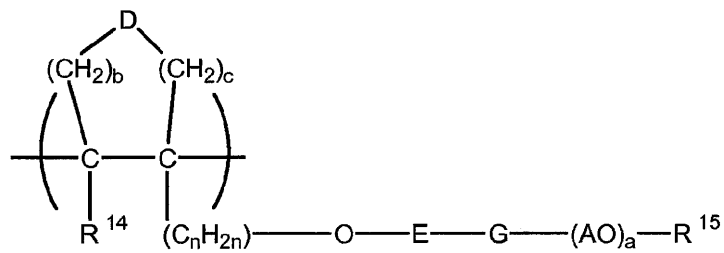
R^{13} は同一であるか異なり、H、非分岐鎖又は分岐鎖 C_1-C_4 アルキル基、CO-NH₂及び/又はCOCH₃によって表され、

40

(IIb)

【化 1 0】

(IIb)



10

式中、

R^{14} は同一であるか異なり、H及び/又は非分岐鎖又は分岐鎖 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基によって表され、

Eは同一であるか異なり、非分岐鎖又は分岐鎖 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキレン基、好ましくは $\text{C}_2 - \text{C}_6$ アルキレン基、シクロヘキシレン基、 $\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{10}$ 、オルト -、メタ - 又はパラ置換 C_6H_4 及び/又は存在しない単位によって表され、

Gは同一であるか異なり、Eが存在しない単位であってGも存在しない単位として存在することを条件として、存在しない単位O、NH及び/又はCO-NHによって表され、

Aは同一であるか異なり、式中 $x = 2, 3, 4$ 及び/又は5である C_xH_{2x} 及び/又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ によって表され、

20

nは同一であるか異なり、0、1、2、3、4及び/又は5によって表され、

aは同一であるか異なり、2~350の整数によって表され、

Dは同一であるか異なり、Dが存在しない単位であり、bが0、1、2、3又は4であり、cが0、1、2、3又は4であって、 $b + c$ が3又は4であることを条件として、及びDがNH及び/又はOであり、bが0、1、2又は3であり、cが0、1、2又は3であって、 $b + c$ が2又は3であることを条件として、存在しない単位、NH及び/又はOによって表され、

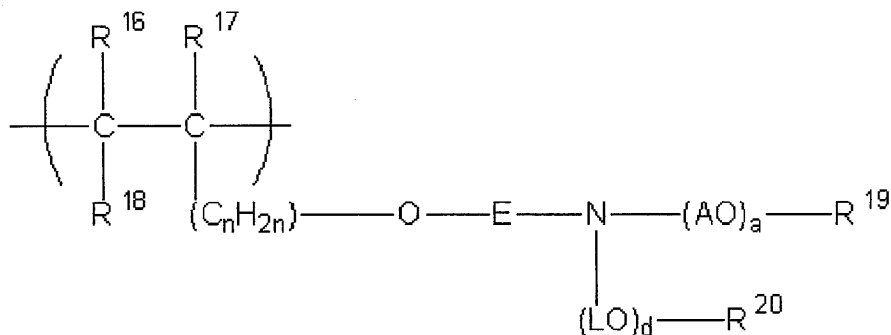
R^{15} は同一であるか異なり、H、非分岐鎖又は分岐鎖 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基、CO-NH₂及び/又はCOCH₃によって表され、

(I I c)

30

【化 1 1】

(IIc)



40

式中、

R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ同一であるか異なり、互いに独立して、H及び/又は非分岐鎖又は分岐鎖 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基によって表され、

Eは同一であるか異なり、非分岐鎖又は分岐鎖 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキレン基、好ましくは $\text{C}_2 - \text{C}_6$ アルキレン基、シクロヘキシレン基、 $\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{10}$ 、オルト -、メタ - 又はパラ置換 C_6H_4 及び/又は存在しない単位によって表され、好ましくはEは存在しない単位であり、

50

A は同一であるか異なり、式中 $x = 2, 3, 4$ 及び / 又は 5 である $C_x H_{2x}$ 及び / 又は $C H_2 C H (C_6 H_5)$ によって表され、

n は同一であるか異なり、0、1、2、3、4 及び / 又は 5 によって表され、

L は同一であるか異なり、式中 $x = 2, 3, 4$ 及び / 又は 5 である $C_x H_{2x}$ 及び / 又は $C H_2 C H (C_6 H_5)$ によって表され、

a は同一であるか異なり、2 ~ 350 の整数によって表され、

d は同一であるか異なり、1 ~ 350 の整数によって表され、

R^{19} は同一であるか異なり、H 及び / 又は非分岐鎖又は分岐鎖 $C_1 - C_4$ アルキル基によって表され、

R^{20} は同一であるか異なり、H 及び / 又は非分岐鎖 $C_1 - C_4$ アルキル基によって表される。 10

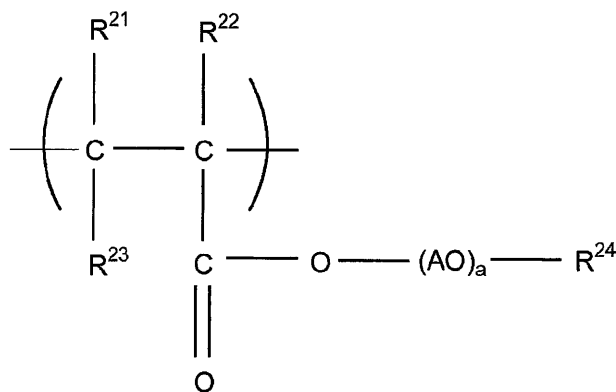
【0050】

本発明のさらなる実施形態において、構造単位は、重合単位の形態をとるポリエーテルマクロモノマーの組み込みによってコポリマー中に生成され、その構造単位は一般式 (IId) に基づくものである：

(IId)

【化12】

(IId)



20

30

式中、

R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ同一であるか異なり、互いに独立して、H 及び / 又は非分岐鎖又は分岐鎖 $C_1 - C_4$ アルキル基によって表され、

A は同一であるか異なり、式中 $x = 2, 3, 4$ 及び / 又は 5 である $C_x H_{2x}$ 及び / 又は $C H_2 C H (C_6 H_5)$ によって表され、

a は同一であるか異なり、2 ~ 350 の整数によって表され、

R^{24} は同一であるか異なり、H 及び / 又は非分岐鎖又は分岐鎖 $C_1 - C_4$ アルキル基、好ましくは $C_1 - C_4$ アルキル基によって表される。

【0051】

それぞれ好ましくは算術平均数 4 ~ 340 のオキシアルキレン基を有するアルコキシル化イソプレノール及び / 又はアルコキシル化ヒドロキシブチルビニルエーテル及び / 又はアルコキシル化 (メタ) アリルアルコール及び / 又はビニル化メチルポリアルキレングリコールを、好ましくはポリエーテルマクロモノマーとして使用するのがよい。メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸のモノエステル又はこれらの複数の成分の混合物を好ましくは酸モノマーとして使用するのがよい。 40

【0052】

通常、微細分散ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) を含有する懸濁液を入手する。この懸濁液は、水硬性結合剤の硬化過程を効率的に加速させる。

【0053】

水溶性カルシウム化合物は、しばしば塩化カルシウム、硝酸カルシウム、蟻酸カルシウ 50

ム、酢酸カルシウム、重炭酸カルシウム、臭化カルシウム、炭酸カルシウム、クエン酸カルシウム、塩素酸カルシウム、フッ化カルシウム、グルコン酸カルシウム、水酸化カルシウム、次亜塩素酸カルシウム、ヨウ素酸カルシウム、ヨウ化カルシウム、乳酸カルシウム、亜硝酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、リン酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸カルシウム半水塩、硫酸カルシウム二水和物、硫化カルシウム、酒石酸カルシウム及び/又はアルミン酸カルシウム、ケイ酸三カルシウム及び/又はケイ酸二カルシウムとして存在する。

【0054】

水溶性カルシウム化合物は、好ましくは塩化カルシウム、硝酸カルシウム及び/又は蟻酸カルシウムとして存在するのがよい。

10

【0055】

水溶性ケイ酸塩化合物は、しばしばケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水ガラス、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸三カルシウム、ケイ酸二カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸、メタケイ酸ナトリウム及び/又はメタケイ酸カリウムとして存在する。

【0056】

水溶性ケイ酸塩化合物は、好ましくはメタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム及び/又は水ガラスとして存在するのがよい。

【0057】

原則として、ケイ酸カルシウム（可溶性であることを条件とする）は、ケイ酸塩の供給源及びカルシウムの供給源の両方として使用することができる。ただし、多くの場合これは好ましくはない。通例、水溶性ケイ酸塩化合物及び水溶性カルシウム化合物としては、異なる種類のものを使用する。

20

【0058】

本発明の方法により製造した吹付け可能な水硬性結合剤組成物は、水硬性結合剤組成物における凝結及び/又は早期強度発現を向上させるだけでなく、セメント含量を減少させつつ、同等以上の早期強度発現を達成することができる。

【0059】

本発明の好ましい実施形態において、水硬性結合剤は、クリンカー、石膏、硫酸カルシウム、バサニ石（硫酸カルシウム半水塩）、無水石膏（無水硫酸カルシウム）、石灰、潜在水硬性結合剤（フライアッシュ、高炉スラグ又はポゾランなど）及びその混合物、好ましくはポルトランドセメントであるのがよい。

30

【0060】

セメントは典型的にはコンクリート、モルタル、コンクリート石及び完成部品を作製するための粉末状水硬性結合剤として建築業界で使用される。

【0061】

ポルトランドセメントは、コンクリート、モルタル及び大半の一般グラウトの基本的な成分である。ポルトランドセメントの最もよくある使用法は、コンクリートの製造である。コンクリートは主として骨材（砂利及び砂）、セメント及び水から構成される複合材料である。建築材料としてのコンクリートは、ほぼすべての所望の形状に打設することができ、一度硬化すると構造（耐荷重）要素となることができる。ポルトランドセメントは灰色又は白色である。

40

【0062】

好ましい実施形態において、骨材は、好ましくは粒度分布が0～16mm、好ましくは0～8mmの砂、有機及び/又は無機顆粒、砂利からなる群から選択される。

【0063】

好ましい実施形態において、凝結促進剤は主要成分として、硫酸塩、酸化状態+3のアルミニウム又はその混合物を含有する。

【0064】

米国特許5340385号は、いくつかの化学的凝結促進剤が知られていることを開示している。本発明に含まれ、包含されるのは、水酸化アルカリ類、ケイ酸塩、フルオロケ

50

イ酸塩、蟻酸カルシウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム及び亜硝酸カルシウムである。また、セメントに対する凝結促進効果は、非晶質水酸化アルミニウムをアルカリ土類金属及び遷移金属類の水溶性硫酸塩、硝酸塩及び蟻酸塩と混合することによって高まる。

【0065】

好ましい実施形態において、凝結促進剤は、前記凝結促進剤の質量に対して硫酸塩を15～40質量%及び/又は前記凝結促進剤の質量に対して酸化状態3のアルミニウムを3～10質量%含有する。

【0066】

本発明の好ましい実施形態において、ケイ酸カルシウム水和物含有成分は、ケイ酸カルシウム水和物それ自体又は混合物を含有するケイ酸カルシウム水和物である。

10

【0067】

さらに好ましい実施形態において、ケイ酸カルシウム水和物はカルシウム/ケイ素(Ca/Si)のモル比0.5～2.0、好ましくは0.7～1.9、より好ましくは1.6～1.8で使用される。

【0068】

さらに好ましい実施形態において、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)含有成分は、懸濁液又は固体であり、好ましくは懸濁液である。

【0069】

好ましい実施形態において、水硬性結合剤は、300～600kg/m³、好ましくは380～500kg/m³、より好ましくは350～450kg/m³の分量で使用する。

20

【0070】

さらに好ましい実施形態において、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)含有成分は、セメントプラント中の水硬性結合剤、生コンクリートプラント中の水硬性結合剤、コンクリートミキサー車、運搬ポンプ及び/又はスプレーノズルに、より好ましくはバッチ処理水に添加する。

【0071】

さらに好ましい実施形態において、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)含有成分は、水溶性カルシウム化合物を水溶性ケイ酸塩化合物と反応させることによって入手可能であり、この水溶性カルシウム化合物と水溶性ケイ酸塩化合物との反応は、好ましくは1つ以上の水溶性ポリマー、好ましくは流動化剤又は高流動化剤、最も好ましくは櫛形ポリマーを、好ましくはEN934-2に基づき水硬性結合剤用の流動化剤として好適な分散剤として含有する水溶液の存在下で実施するのがよい。このほか凝結遅延剤、空気連行剤又はその組み合わせといったあらゆる種類の混合剤を含有することができる。

30

【0072】

本発明の範疇において、用語「櫛形ポリマー」は、線状の主鎖上に、多かれ少なかれ一定の間隔で、比較的側鎖の長いポリマー(それぞれ分子量が200g/mol以上、特に好ましくは400g/mol以上)を有するポリマーとして理解される必要がある。これらの側鎖の長さはほぼ同じであることが多いが、互いに大幅に異なってもよい(例えば、長さの異なる側鎖を有するポリエーテルマクロモノマーが、重合単位の形態で組み込まれる)。

40

【0073】

本発明のさらに好ましい実施形態は、ある方法で製造できる吹付け可能な水硬性結合剤含有組成物である。

【0074】

本発明はさらに、高流動化剤、好ましくはポリカルボキシレートエーテル及びより好ましくはその分散液を追加で包含する吹付け可能な水硬性結合剤含有組成物も包含する。

【0075】

流動化剤又は分散剤は、それらが添加される材料の可塑性又は流動性を高める添加剤であり、これらの材料にはプラスチック、セメント、コンクリート、壁板及び粘土素地が含

50

まれる。コンクリート用流動化剤は、硬化する前の混合物を流動化させ、その加工性を高めて水を減少させ、通常は硬化した後の最終製品の特性に影響を及ぼすことを意図しない。また、コンクリート用高流動化剤は、ポリカルボキシレートエーテルポリマーを主成分とする複合混合剤及び/又はスルホン化メラミンホルムアルデヒド縮合物、スルホン化ナフタレンホルムアルデヒド縮合物又はアクリルポリマー類である。これはスランプ保持能力に対し有益な効果を有する。特に、高耐久性コンクリート、自己充填コンクリート、高加工性 - 保持性コンクリート及び良好な外観特性を有するコンクリートに適合する。

【0076】

最後に、本発明は、吹付けコンクリート又は吹付けモルタルを用いた基質のコーティングに本組成物を使用する方法を包含する。

10

【0077】

支柱の下（頭上）にコーティング剤を吹き付けることで、その耐荷重能力は高まる。コーティング剤は、風化作用（トンネル又は採掘坑の中で剥き出しの岩表面が空気に曝露されることによる腐食）を抑えて予防し、ウラン採掘坑ではラドンガスの放出を抑制し、例えば採石場では盛土を固定し、トンネルなどの屋根を固定するためにも応用することができる。

【0078】

本発明によれば、用語「コンクリート」及び「モルタル」、それぞれ「吹付けコンクリート」及び「吹付けモルタル」は、その他のセメント系材料も包含することができる。例えば、採掘用のセメントを主成分とするグラウト及びコンクリートの防火用セメント系モルタルなどが挙げられる。

20

【0079】

本発明を以下の実施例をもとに、より詳細に説明する。

【実施例】

【0080】

以下の実施例は本発明について説明するものである。

【0081】

実施例 1 :

ケイ酸カルシウム水和物（C - S - H）とアルカリフリー（ $Na_2O_{eq} < 1$ 質量%）凝結促進剤の組み合わせの早期水和動態に対する影響（図 1）

30

本実施例は、ケイ酸カルシウム水和物（C - S - H）と凝結促進剤（アルカリフリー、EN 480 - 12 に基づき $Na_2O_{eq} < 1.0$ 質量%）からなる本発明による組み合わせが、ポルトランドセメントペーストの早期水和動態に与える作用を示す。

【0082】

水和動態を測定するため、セメント約 2 g をガラス製アンブルに秤量して取り、水又は混合剤と水の溶液（必要な場合は混合剤をあらかじめ水に溶解した）と混合した直後に密封し、その後、等温熱量計 T A M A i r に入れた。測定は 20 で実施した。

【0083】

前記セメントペースト混合物の組成は以下の通りである :

【表 1】

40

表 1

成分 (g)	M 1.1	M 1.2	M 1.3	M 1.4	M 1.5	M 1.6
CEM I 42.5N Heidelberg Anlaeggning	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
水	0.900	0.812	0.900	0.900	0.812	0.812
ケイ酸カルシウム水和物 懸濁液		0.112			0.112	0.112
アルカリフリー凝結促進剤1			0.160		0.160	
アルカリフリー凝結促進剤2				0.180		0.180

50

【 0 0 8 4 】

アルカリフリー凝結促進剤 1 及び 2 はいずれも硫酸アルミニウムを主成分とする。

【 0 0 8 5 】

結果を図 1 に示す。ラインは等温熱量測定データであり、記号は個々のデータセットを示す。ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) の添加により、第二 (C₃S の水和) のピークに著明な促進作用がみられ (最大速度が増加し、ピーク速度への到達時間が減少した)、凝結促進剤の添加により、第一 (溶解) のピークに著明な促進作用がみられる。両剤の組み合わせは、両水和ピークの促進を示している。

【 0 0 8 6 】

実施例 2 :

ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) とアルカリに富む (EN 480 - 12 に基づき $N a_2 O_{e,q} > 1.0$ 質量%) 凝結促進剤の組み合わせの早期水和動態に対する影響 (図 2)

本実施例は、ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) とアルカリに富む (EN 480 - 12 に基づき $N a_2 O > 1.0$ 質量%) 凝結促進剤からなる本発明による組み合わせが、ポルトランドセメントペーストの早期水和動態に与える作用を示す。実施例 1 に記載の通り、セメントペーストを調製し、水和動態を測定する。

【 0 0 8 7 】

前記セメントペースト混合物の組成は以下の通りである :

【 表 2 】

表 2

成分 (g)	M 2.1	M 2.2	M 2.3	M 2.4	M 2.5	M 2.6
CEM I 42.5N Heidelberg Anlaeggning	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
水	0.900	0.812	0.900	0.900	0.812	0.812
ケイ酸カルシウム水和物 懸濁液		0.112			0.112	0.112
アルカリフリー凝結促進剤 3			0.180		0.180	
アルカリフリー凝結促進剤 4				0.140		0.140

【 0 0 8 8 】

凝結促進剤 3

凝結促進剤 3 はケイ酸ナトリウムを主成分とし、凝結促進剤 4 はアルミン酸ナトリウムを主成分とする。

【 0 0 8 9 】

結果を図 2 に示す。ラインは等温熱量測定データであり、記号は個々のデータセットを示す。実施例 1 と同じく、ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) の添加により、第二 (C₃S の水和) のピークに著明な促進作用がみられ (最大速度が増加し、ピーク速度への到達時間が減少した)、凝結促進剤の添加により、第一 (溶解) のピークに著明な促進作用がみられる。両剤の組み合わせは、両水和ピークの促進を示している。

【 0 0 9 0 】

実施例 3 :

ポルトランドセメントタイプ I の早期強度発現に対する本発明による組み合わせの影響 (図 3)

実施例 3 では、ポルトランドセメントタイプ I の早期強度発現に対するアルカリフリー凝結促進剤の作用を、本発明による組み合わせ (ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) + 凝結促進剤) の作用と比較する。試験用の混合物として、欧州規格 EN 196 - 1 に従って製造されたモルタルを選択した。前記混合物の組成は以下の通りである :

【表 3】

表3

成分 (g)	M 3.1	M 3.2
CEM I 42.5N Heidelberg Anlaeggning	450	450
規格砂 En 196	1350	1350
水	202.5	177.5
高性能高流動化剤	0.9	0.45
ケイ酸カルシウム水和物 懸濁液		32.0
アルカリフリー凝結促進剤	49.5	40.5

10

【0091】

混合物の粘稠度の連続的かつ段階的な上昇を測定し記録する L B G 社製硬度計を用いて、モルタル試料を検査した。

【0092】

ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) と凝結促進剤の組み合わせが早期強度発現に好影響を及ぼすことは明白であり、図 3 で認められる。ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) の添加により、ポルトランドセメントタイプ I に対する従来の凝結促進剤の性能は 1 ~ 6 時間で 2 倍に上昇し、凝結促進剤の使用量はセメント質量に対して 2 % 減少する。

20

【0093】

実施例 4 :

ポルトランドセメントタイプ I I の早期強度発現に対する本発明による組み合わせの影響 (図 4)

実施例 4 では、ポルトランドセメントタイプ I I の早期強度発現に対するアルカリフリー凝結促進剤の作用を、本発明による組み合わせ (ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) + 凝結促進剤) の作用と比較する。実施例 3 に記載の通り、モルタル混合物を調製し、検査を実施する。前記混合物の組成は以下の通りである :

30

【表 4】

表4

成分 (g)	M 4.1	M 4.2
CEM II/A-V 42.5R Norcem	450	450
規格砂 EN 196	1350	1350
水	202.5	177.5
高性能高流動化剤	0.9	0.45
ケイ酸カルシウム水和物 懸濁液		32.0
アルカリフリー凝結促進剤	49.5	40.5

40

【0094】

本発明による組み合わせがポルトランドセメントタイプ I I の早期強度発現に及ぼす好影響は明白であり、図 4 に示す。ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) の添加により、従来の凝結促進剤の性能は 1 ~ 6 時間で 1 . 5 倍に上昇し、凝結促進剤の使用量はセメント質量に対して 2 % 減少する。

【0095】

実施例 5 :

異なる量のケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) を用いた場合の、ポルトランドセメ

50

ントタイプ I I の早期強度発現に対する本発明による組み合わせの影響 (図 5)

実施例 5 では、異なる量のケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) を用いた場合の、ポルトランドセメントタイプ I の早期強度発現に対する本発明による組み合わせの作用を示す。実施例 3 に記載の通り、モルタル混合物を調製し、検査を実施する。前記混合物の組成は以下の通りである：

【表 5】

表5

成分 (g)	M 5.1	M 5.2	M 5.3	M 5.4
CEM II/A-LL 42.5 Holcim Fluvio®4	450	450	450	450
規格砂 EN 196	1350	1350	1350	1350
水	202.5	198.3	190.0	177.5
高性能高流動化剤	0.9	0.45	0.45	0.45
ケイ酸カルシウム水和物 懸濁液		5.34	16.0	32.0
アルカリフリー凝結促進剤	36.0	36.0	36.0	36.0

10

【 0 0 9 6 】

ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) 成分の量を増加させることによる早期強度の比例的改善を図 5 に示す。

20

【 0 0 9 7 】

実施例 6：

異なる温度におけるポルトランドセメントタイプ I I の早期強度発現に対する本発明による組み合わせの影響 (図 6)

実施例 6 では、異なる温度におけるポルトランドセメントタイプ I I の早期強度発現に対する本発明による組み合わせの作用を示す。実施例 3 に記載の通り、モルタル混合物を調製し、検査を実施する。前記混合物の組成は以下の通りである：

【表 6】

表6

成分 (g)	M 6.1	M 6.2	M 6.3
CEM II/A-LL 42.5 Holcim Fluvio®4	450	450	450
規格砂 EN 196	1350	1350	1350
水	202.5	202.5	177.5
高性能高流動化剤	0.9	0.9	0.45
ケイ酸カルシウム水和物 懸濁液			32.0
アルカリフリー凝結促進剤	36.0	36.0	36.0
実験中の温度 (°C)	20	20	10

30

40

【 0 0 9 8 】

実験中の温度

図 6 に示す通り、促進剤を添加したモルタルにケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) を添加することで、水和開始から数時間の低温における強度発現の低下を補うことができる。10 でケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) と凝結促進剤の組み合わせを用いた場合と、20 で凝結促進剤を単独で用いた場合の、最初の 2 時間における強度発現は同等である。

【 0 0 9 9 】

50

実施例 7 :

粉末又は懸濁液の形態をとるケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) 成分を添加した場合の、ポルトランドセメントタイプ I I の凝結及び圧縮強度に対する本発明による組み合わせの作用 (表 7 b)

実施例 7 では、ポルトランドセメントタイプ I の凝結時間及び圧縮強度に対する本発明による組み合わせの作用を、ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) を粉末として添加した場合と、ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) を懸濁液として添加した場合で比較する。モルタル混合物を調製し、EN 196 1 - 3 に従って試験する。前記混合物の組成は以下の通りである :

【表 7】

10

表 7a

組成 (g)	M 7.1	M 7.2	M 7.3
CEM II/A-V 42.5 R Norcem	450.00	450.00	450.00
ケイ酸カルシウム水和物粉末		7.00	
ケイ酸カルシウム水和物 懸濁液			25.30
規格砂 EN 196	1350.00	1350.00	1350.00
水	202.50	202.50	182.60
高性能高流動化剤	0.90	0.90	0.45
アルカリフリー凝結促進剤	36.00	36.00	36.00
組成 (% bcw)			
水/セメント	0.45	0.45	0.45
高性能高流動化剤	0.20	0.20	0.10
ケイ酸カルシウム水和物の活性成分含量		0.60	0.60
アルカリフリー凝結促進剤	8.00	8.00	8.00

20

30

【0100】

ケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) 粉末の添加は、懸濁液の形態をとるケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) の添加と同程度に、凝結促進剤の性能を向上させることを示し、これを表 7 b に示す。

【表 8】

表 7b

	M 7.1	M 7.2	M 7.3
初期凝縮 (分 : 秒)	02:30	02:30	02:00
最終凝結 (分 : 秒)	13:30	14:30	13:00
6時間後の圧縮強度 (N/mm ²)	2,9	4,6	4,5
1日後の圧縮強度 (N/mm ²)	18,7	22,3	22,4
7日後の圧縮強度 (N/mm ²)	34	38,9	33,7

40

【0101】

実施例 8 :

異なる量のケイ酸カルシウム水和物 (C - S - H) を用いた場合の、吹付けコンクリートの早期圧縮強度発現に対する本発明による組み合わせの影響 (表 8 b)

50

本発明によるケイ酸カルシウム水和物（C - S - H）と凝結促進剤の組み合わせ及び E F N A R C 1 9 9 9 年吹付けコンクリート欧州規格に基づく圧縮強度発現に関する比較例を用いて、吹付けコンクリート試験を実施した。前記コンクリート混合物の組成は以下の通りである：

【表 9】

表8a

組成			M 8.1	M 8.2	M 8.3
セメント	CEM II/A-LL 42.5 Holcim Fluvio®4	[kg]	420	420	420
砂（タイプA）	0-4mm	[kg]	1246	1246	1246
砂（タイプB）	4-8mm	[kg]	534	534	534
添加剤	高性能高流動化剤 ケイ酸カルシウム水和物 懸濁液	[%bcw]	1.2	1.2	1.2
添加剤		[%bcw]*	0.0	0.2	0.4
促進剤	アルカリフリー凝結促進剤	[%bcw]	8	8	8
水／セメント比			0.45	0.43	0.44

* 活性物質に対する百分率

10

20

【 0 1 0 2 】

本発明の組み合わせを用いた吹付けコンクリート試験の結果より、表 8 b で認められる通り、早期強度発現に著しい改善がみられる。

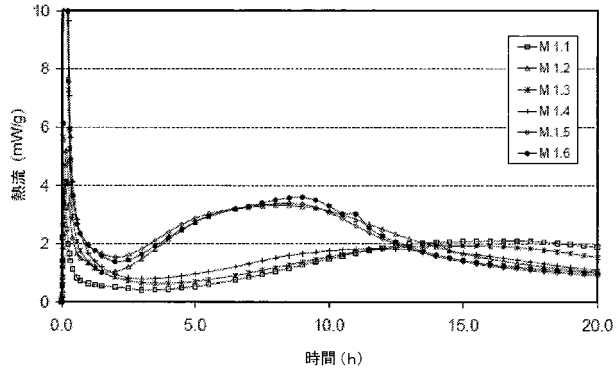
【表 1 0】

表8b

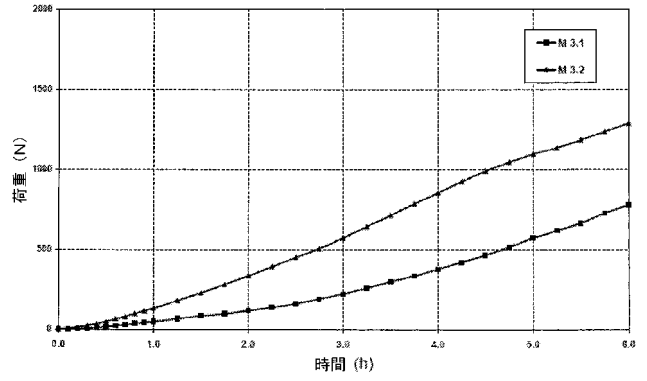
		M 8.1	M 8.2	M 8.3
3分後の強度	[N/mm ²]	0,09	0,10	0,12
6分後の強度	[N/mm ²]	0,14	0,17	0,14
15分後の強度	[N/mm ²]	0,21	0,27	0,26
30分後の強度	[N/mm ²]	0,32	0,45	0,43
1時間後の強度	[N/mm ²]	0,63	0,70	0,66
2時間後の強度	[N/mm ²]	2,44	3,37	4,56
4時間後の強度	[N/mm ²]	4,32	5,57	7,53
6時間後の強度	[N/mm ²]	7,73	8,67	12,52
24時間後の強度	[N/mm ²]	27,34	27,46	33,11

30

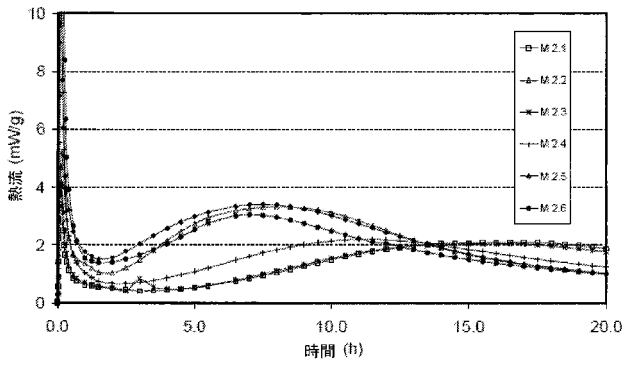
【 図 1 】



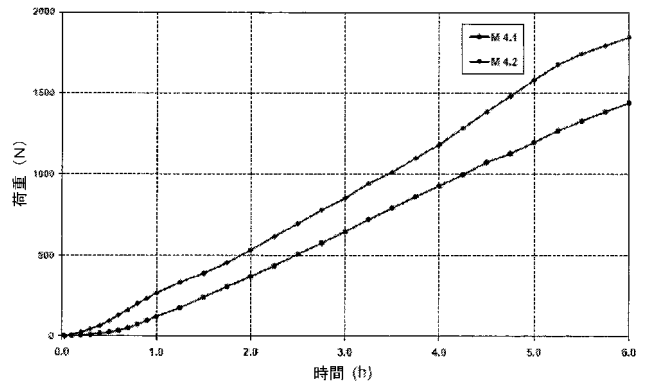
【 図 3 】



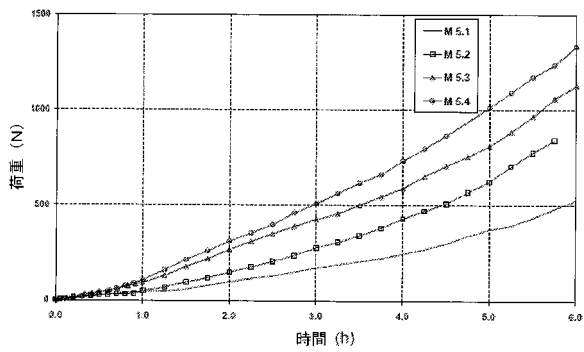
【 図 2 】



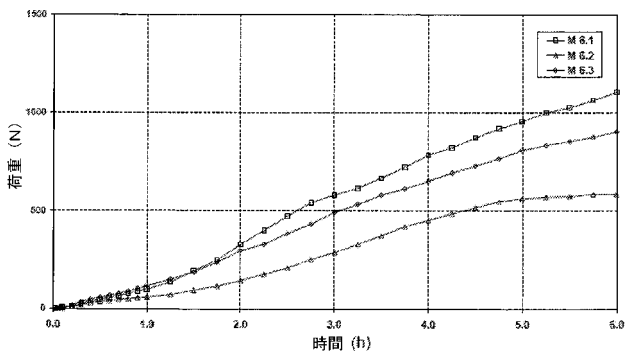
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【手続補正書】

【提出日】平成27年5月7日(2015.5.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

主要成分として、水、骨材、水硬性結合剤、及び凝結促進剤と硬化剤との組み合わせを含有する吹付け可能な水硬性結合剤組成物の製造方法において、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)含有成分を含有する硬化剤を、スプレーノズルの前及び/又はスプレーノズルに添加することを特徴とする、前記製造方法。

【請求項2】

前記硬化剤が、修飾された微細分散ケイ酸カルシウム水和物を含有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記硬化剤が、無機成分および有機成分を含有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記硬化剤が、少なくとも1つの水溶性櫛形ポリマー及び/又は第2のポリマーの存在下で、水溶性カルシウム化合物を水溶性ケイ酸塩化合物と反応させることによつて得られる、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

前記水硬性結合剤が、セメント、石膏、バサニ石又は無水石膏、石灰、潜在水硬性結合剤(例えばフライアッシュ、高炉スラグ又はポゾラン)、これらの混合物であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

前記水硬性結合剤が、ポルトランドセメントであることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

前記骨材が、粒度分布が0～16mmの、砂、顆粒、及び砂利からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

前記骨材が、粒度分布が0～8mmの、砂、顆粒、及び砂利からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

前記凝結促進剤が主要成分として、硫酸塩、酸化状態が+3のアルミニウム、又はこれらの混合物を含有することを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記凝結促進剤が、当該凝結促進剤の質量に対して硫酸塩を15～40質量%、及び/又は当該凝結促進剤の質量に対して酸化状態3のアルミニウムを3～10質量%、含有することを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

前記ケイ酸カルシウム水和物含有成分が、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)又はC-S-H含有混合物であることを特徴とする、請求項1から10までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

前記ケイ酸カルシウム水和物を、0.5～2.0のカルシウム/ケイ素(Ca/Si)モル比で使用することを特徴とする、請求項1から11までのいずれか1項に記載の方法

。

【請求項 13】

前記ケイ酸カルシウム水和物を、 $0.7 \sim 1.9$ のカルシウム/ケイ素(Ca/Si)モル比で使用することを特徴とする、請求項1から12までのいずれか1項に記載の方法

。

【請求項 14】

前記ケイ酸カルシウム水和物を、 $1.6 \sim 1.8$ のカルシウム/ケイ素(Ca/Si)モル比で使用することを特徴とする、請求項1から13までのいずれか1項に記載の方法

。

【請求項 15】

前記C-S-H含有成分が、液体又は固体であることを特徴とする、請求項1から14までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 16】

前記C-S-H含有成分が、分散液であることを特徴とする、請求項1から15までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 17】

前記水硬性結合剤を、 $300 \sim 600 \text{ kg/m}^3$ の分量で使用することを特徴とする、請求項1から16までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 18】

前記水硬性結合剤を、 $380 \sim 500 \text{ kg/m}^3$ の分量で使用することを特徴とする、請求項1から17までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 19】

前記水硬性結合剤を、 $350 \sim 450 \text{ kg/m}^3$ の分量で使用することを特徴とする、請求項1から18までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 20】

前記ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)含有成分を、セメントプラント中の水硬性結合剤、生コンクリートプラント中の水硬性結合剤、コンクリートミキサー車、運搬ポンプ及び/又はスプレーノズルに添加することを特徴とする、請求項1から19までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 21】

前記櫛形ポリマーが、EN934-2に基づく水硬性結合剤用の流動化剤として好適な分散剤であることを特徴とする、請求項4から20までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 22】

請求項1から21までのいずれか1項に記載の方法によって製造可能な、吹付け可能な水硬性結合剤含有組成物。

【請求項 23】

さらに高流動化剤、好ましくはポリカルボキシレートエーテルを含有する、より好ましくは懸濁液として含有する、請求項22に記載の組成物。

【請求項 24】

請求項22又は23に記載の組成物を基質コーティング用に吹付けコンクリート又は吹付けモルタルとして使用する方法。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 4 B 22/06 (2006.01)	C 0 4 B 22/06	Z
	C 0 4 B 22/14	A

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(72)発明者 リュック ニコロ

ドイツ連邦共和国 アルテンマルクト アン デア アルツ オフリング 4 1

(72)発明者 モントセラト アルフォンソ

スイス国 ヴェツヴィル アム アルビス オーバーハウゼンシュトラーセ 7 9

(72)発明者 エレナ コロミエツ

スイス国 ブルッグ シルピングシュトラーセ 1 8

Fターム(参考) 4G112 MB12 MB23 PA27 PA29 PB03 PB10 PB11

【 外国語明細書 】

Sprayable hydraulic binder composition and method of use

Description

- 5 The present invention relates to a process for the preparation of a sprayable hydraulic binder composition, the sprayable hydraulic binder composition and a method of the use of the composition.

Background of the invention

10

The application of cementitious compositions such as concrete to a substrate by spraying from a nozzle is a well-established technology, and is widely used in such applications as the lining of tunnels. It is a requirement that such compositions are able to be easily conveyed (usually by pumping) to a spray nozzle. This can be achieved by the
15 addition to the cementitious composition that is to be pumped and sprayed, at the mix stage, of an admixture which confers improved fluidity of the mix. There is a considerable variety of such admixtures known to and used by the art, for example, sulfonate melamine formaldehyde condensate, sulfonate naphthalene formaldehyde condensate, or acrylic polymer families.

20

Sprayed concrete or "shotcrete" is mainly used in underground construction. Its application consists in the conveying of a mortar or concrete to a nozzle, where a set accelerating admixture and air are added, and it's pneumatically projection at high velocity onto a substrate. Indeed, fast setting and early strength development are needed to
25 allow concrete adhesion on the wall without falls and hence earlier entrance and further excavation are ensured, guarantying security and efficient construction. For this reason, accelerators which ensure rapid development of the mechanical properties are added to the sprayed concrete or sprayed mortar.

30

It is known that set accelerators influence the hydration process of clinker phases such as C3A and C3S, the consumption of the sulfate carriers and the chemical composition of pore solution at the very beginning stage. The quicker setting caused by adding set accelerators is due to large formation of hydration product like ettringite, resulting in some cases with a poor early strength development which is in the literature correlated
35 to a slow calcium silicate hydrates (C-S-H) formation.

By adding (1) a hardening accelerator consisting in calcium silicate hydrates and (2) a set accelerator the calcium silicate hydrate (C-S-H) precipitation can be strongly accelerated allowing faster development of the mechanical properties.

- 5 A process for the preparation of a liquid accelerator is described in EP 08170692.1, wherein the liquid accelerator containing aluminum sulfate and/or aluminum hydroxy sulfate. EP1878713 describes an accelerating admixture that is based on 25 to 40 % by weight of aluminum sulfate, at least one further aluminum compound, so that the molar ratio of aluminum to sulfate in the dispersion is 1.35 to 0.70 and an inorganic
10 stabilizer, which comprises a magnesium silicate. A process of applying a layer of cementitious composition on a substrate by spraying the cementitious composition is described in EP 0812812. An accelerating admixture and hardening accelerator for hydraulic binder according to EP 1964825 comprises sulfate, aluminum, organic acid and/or mineral acid and silicic acid. WO 2005/075381 describes a water-based accelerating admixture and a hardening accelerator for hydraulic binder, comprising sulfate,
15 aluminum and organic acid, wherein the molar ratio of aluminum to organic acid is less than 0.65.

Conventional setting accelerators for shotcrete and other cement-containing materials
20 are distinguished in that they either result in rapid setting and relatively low early strength or lead to slow setting in combination with relatively high early strength. Furthermore, the results with respect to the set accelerator performance in concrete vary often depending on the cement type, concrete mix design, and temperature. Even
25 though all these factors are taken into account before application, it is difficult to achieve the high early strength development that nowadays are required for an increasing number of tunneling projects with known set accelerators. Therefore, the demand for more efficient and highly robust accelerator admixtures, which are suitable for a wide variety of cements on a world-wide basis and comply with miscellaneous specification, is high.

30

Furthermore, admixtures for building material mixtures comprising hydraulic binders typically also contain hardening accelerators which increase the early strength development rate of the hydraulic binder.

According to WO 02/070425, calcium silicate hydrates, can be used as such a hardening accelerator. However, commercially available calcium silicate hydrates and dispersions thereof may be regarded only as hardening accelerators which have little effect.

- 5 The object of the invention is to provide a sprayable hydraulic binder composition as e.g. sprayed concrete or sprayed mortar for the coating of substrates, in particular tunnel surfaces, mine surfaces, construction trenches and shafts, with concrete or mortar.

Surprisingly it has been found a new chemical system to accelerate setting and early
10 strength development in hydraulic binder compositions, in particular in sprayed concrete or sprayed mortar.

Detailed description of the invention

- 15 The disadvantage of known set accelerating admixtures is that the provided fast setting results very often in a slow early strength development in hydraulic binder containing compositions such as sprayed concrete.

It is an object of the present invention to provide a process for the preparation of a
20 sprayable hydraulic binder composition containing as main components water, aggregates, hydraulic binder and a set accelerator, characterized in, that a calcium silicate hydrate (C-S-H) containing component is added before and/or at the spray nozzle.

Surprisingly it has been found that calcium silicate hydrates improve the performance
25 of set accelerators in hydraulic binder compositions and thereby create a higher hardening of the hydraulic binder.

The invention therefore provides a new chemical system to accelerate setting and early
30 strength development in hydraulic binder compositions, in particular in sprayed concrete. It has now been found that a specific chemical system may be prepared by the combination of (1) a hardening admixture and (2) a set accelerator. The (1) hardening admixture contains calcium silicate hydrates. The (2) set accelerator consists of any type of alkali-free or alkali-containing set accelerator for sprayed concrete on the basis of e.g. aluminium sulfate or sodium silicate. The hardening accelerator can be as well
35 added simultaneously with the set accelerator at the nozzle.

Especially when sprayed on a substrate, a cementitious composition, such as concrete, must set very quickly. For such a use, powerful accelerators including sodium aluminate and alkali metal hydroxide have been used. However, since these accelerators are highly alkaline, its use resulted in very unpleasant handling and working conditions.

5 Therefore, low alkali and alkali-free accelerators have been proposed containing aluminum compounds.

Usual alkali-free setting accelerators for sprayed concrete and other cement-containing materials are distinguished in that either they result in rapid setting and relatively low
10 early strength or lead to slow setting in combination with relatively high early strength.

In principle, the hardening accelerator contains inorganic and organic component. The inorganic component may be regarded as a modified, finely dispersed calcium silicate hydrate (C-S-H) which may contain foreign ions, such as magnesium and aluminum.

15 The calcium silicate hydrate (C-S-H) according to a preferred method is prepared by reaction of a water-soluble calcium compound with a water-soluble silicate compound, the reaction of the water-soluble calcium compound with the water-soluble silicate compound being preferably carried out in the presence of an aqueous solution which contains a water-soluble comb polymer suitable as a plasticizer for hydraulic binders
20 and/or preferably carried out in the presence of polycondensates containing

(I) at least one structural unit consisting of an aromatic or heteroaromatic moiety bearing a polyether side chain, preferably a poly alkylene glycol side chain, more preferably a poly ethylene glycol side chain and

25

(II) at least one structural unit consisting of an aromatic or heteroaromatic moiety bearing at least one phosphoric acid ester group and/or its salt are present in the aqueous solution which contains a water-soluble comb polymer suitable as a plasticizer for hydraulic binders.

30

Preferably the aqueous solution in which the reaction is carried out contains besides the comb polymer a second polymer. The second polymer is a polycondensate as described in the following text of this embodiment and following embodiments. Preferably the comb polymer used together with the polycondensate is obtainable by a radical

35 polymerization.

The polycondensates according to this embodiment are known in the prior art (US 20080108732 A1) to be effective as a superplasticizer in cementitious compositions. US 20080108732 A1 describes polycondensates based on an aromatic or heteroaromatic compound (A) having 5 to 10 C atoms or heteroatoms, having at least one
5 oxyethylene or oxypropylene radical, and an aldehyde (C) selected from the group consisting of formaldehyde, glyoxylic acid and benzaldehyde or mixtures thereof, which result in an improved plasticizing effect of inorganic binder suspensions compared with the conventionally used polycondensates and maintain this effect over a longer period (“slump retention”). In a particular embodiment, these may also be phosphated poly-
10 condensates.

Typically the polycondensate contains (I) at least one structural unit consisting of an aromatic or heteroaromatic moiety bearing a polyether side chain, preferably a polyalkylene glycol side chain, more preferably a polyethylene glycol side chain. The structural unit consisting of an aromatic or heteroaromatic moiety bearing a polyether side
15 chain, preferably a polyethylene glycol side chain is selected preferably from the group of alkoxyated, preferably ethoxylated, hydroxy-functionalized aromates or heteroaromates (for example the aromates can be selected from phenoxyethanol, phenoxypropanol, 2-alkoxyphenoxyethanols, 4-alkoxyphenoxyethanols, 2-alkylphenoxyethanols, 4-
20 alkylphenoxyethanols) and/or alkoxyated, preferably ethoxylated, amino-functionalized aromates or heteroaromates (for example the aromates can be selected from N,N-(Dihydroxyethyl)aniline, N,-(Hydroxyethyl)aniline, N,N-(Dihydroxypropyl)aniline, N,-(Hydroxypropyl)aniline). More preferable are alkoxyated phenol derivatives (for example phenoxyethanol or phenoxypropanol), most preferable are alkoxyated, especially
25 ethoxylated phenol derivatives featuring weight average molecular weights between 300 g/mol and 10,000 g/mol (for example polyethylenglycol monophenylethers).

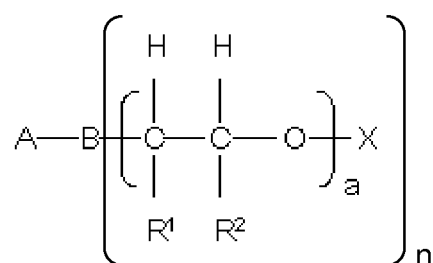
Typically the polycondensate contains (II) at least one phosphated structural unit consisting of an aromatic or heteroaromatic moiety bearing at least one phosphoric acid
30 ester group and/or a salt of the phosphoric acid ester group, which is selected preferably from the group of alkoxyated hydroxy-functionalized aromates or heteroaromates (for example phenoxyethanol phosphate, polyethylenglycol monophenylether phosphates) and/or alkoxyated amino-functionalized aromates or heteroaromates (for example N,N-(Dihydroxyethyl)aniline diphosphate, N,N-(Dihydroxyethyl)aniline phosphate, N,-(Hydroxypropyl)aniline phosphate), which bear at least one phosphoric acid
35 ester group and/or a salt of the phosphoric acid ester group (e.g. by esterification with

phosphoric acid and optional addition of bases). More preferable are alkoxyated phenols bearing at least one phosphoric acid ester group and/or a salt of the phosphoric acid ester group (for example polyethylenglycol monophenylether phosphates with less than 25 ethylene glycol units) and most preferable are the respective alkoxyated phenols featuring weight average molecular weights between 200 g/mol and 600 g/mol (for example phenoxyethanol phosphate, polyethylenglycol monophenylether phosphates with 2 to 10 ethyleneglycol units), the alkoxyated phenols bearing at least one phosphoric acid ester group and/or a salt of the phosphoric acid ester group (e.g. by esterification with phosphoric acid and optional addition of bases).

10

In another embodiment of the invention the process is characterized in that in the polycondensate the structural units (I) and (II) are represented by the following general formulae

15 (I)



where

20 A are identical or different and are represented by a substituted or unsubstituted aromatic or heteroaromatic compound having 5 to 10 C atoms

where

B are identical or different and are represented by N, NH or O

25

where

n is 2 if B is N and n is 1 if B is NH or O

where

30 R¹ and R², independently of one another, are identical or different and are represented by a branched or straight-chain C₁- to C₁₀-alkyl radical, C₅- to C₈-cycloalkyl radical, aryl radical, heteroaryl radical or H

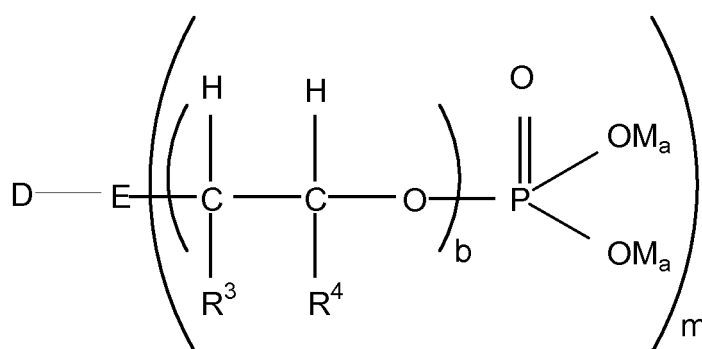
where

a are identical or different and are represented by an integer from 1 to 300

5 where

X are identical or different and are represented by a branched or straight-chain C₁- to C₁₀-alkyl radical, C₅- to C₈-cycloalkyl radical, aryl radical, heteroaryl radical or H, preferably H,

10 (II)



where

15 D are identical or different and are represented by a substituted or unsubstituted heteroaromatic compound having 5 to 10 C atoms

where

E are identical or different and are represented by N, NH or O

20 where

m is 2 if E is N and m is 1 if E is NH or O

where

25 R³ and R⁴, independently of one another, are identical or different and are represented by a branched or straight-chain C₁- to C₁₀-alkyl radical, C₅- to C₈-cycloalkyl radical, aryl radical, heteroaryl radical or H

where

b are identical or different and are represented by an integer from 1 to 300

30

where

M is independently of one another an alkaline metal ion, alkaline earth metal ion, ammonium ion, organic ammonium ion and/or H, a is 1 or in the case of alkaline earth metal ions 1/2.

5

The groups A and D in the general formulae (I) and (II) of the polycondensate are preferably represented by phenyl, 2-hydroxyphenyl, 3-hydroxyphenyl, 4-hydroxyphenyl, 2-methoxyphenyl, 3-methoxyphenyl, 4-methoxyphenyl, naphthyl, 2-hydroxynaphthyl, 4-hydroxynaphthyl, 2-methoxynaphthyl, 4-methoxynaphthyl, preferably phenyl, it being possible for A and D to be chosen independently of one another and also in each case to consist of a mixture of said compounds. The groups B and E, independently of one another, are preferably represented by O. The radicals R¹, R², R³ and R⁴ can be chosen independently of one another and are preferably represented by H, methyl, ethyl or phenyl, particularly preferably by H or methyl and especially preferably by H.

15

In general formula (I) a is preferably represented by an integer from 1 to 300, in particular 3 to 200 and particularly preferably 5 to 150 and b in general formula (II) by an integer from 1 to 300, preferably 1 to 50 and particularly preferably 1 to 10. The respective radicals, the length of which is defined by a and b, respectively, may consist here of uniform building blocks, but a mixture of different building blocks may also be expedient. Furthermore, the radicals of the general formulae (I) or (II), independently of one another, may each have the same chain length, a and b each being represented by a number. As a rule, however, it will be expedient if mixtures having different chain lengths are present in each case so that the radicals of the structural units in the polycondensate have different numerical values for a and independently for b.

25

Frequently, the phosphated polycondensate according to the invention has a weight average molecular weight of 5.000 g/mol to 200.000 g/mol, preferably 10.000 to 100.000 g/mol and particularly preferably 15.000 to 55.000 g/mol.

30

The phosphated polycondensate can be present also in form of its salts, as for example the sodium, potassium, organic ammonium, ammonium and/or calcium salt, preferably as the sodium and/or calcium salt.

35

Typically the molar ratio of the structural units (I):(II) is 1:10 to 10:1, preferably 1:8 to 1:1. It is advantageous to have a relatively high proportion of structural units (II) in the

polycondensate because a relatively high negative charge of the polymers has a good influence on the stability of the suspensions.

In a preferred embodiment of the invention the polycondensate contains a further structural unit (III) which is represented by the following formula



where

Y, independently of one another, are identical or different and are represented by (I), (II), or further constituents of the polycondensate

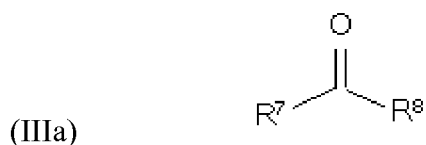
where

R⁵ are identical or different and are represented by H, CH₃, COOH or a substituted or unsubstituted aromatic or heteroaromatic compound having 5 to 10 C atoms, preferably H

where

R⁶ are identical or different and are represented by H, CH₃, COOH or a substituted or unsubstituted aromatic or heteroaromatic compound having 5 to 10 C atoms, preferably H.

The polycondensates are typically prepared by a process in which (I) at least one structural unit consisting of an aromatic or heteroaromatic moiety bearing a polyether side chain (for example poly(ethyleneglycol)monophenyl ether) and (II) at least one structural unit consisting of an aromatic or heteroaromatic moiety bearing at least one phosphoric acid ester group and/or a salt of the phosphoric acid ester group (for example phenoxyethanol phosphoric acid ester) are reacted with (IIIa) a monomer having a keto group. Preferably the monomer having a keto group is represented by the general formula (IIIa),



where

R⁷ are identical or different and are represented by H, CH₃, COOH and/or a substituted or unsubstituted aromatic or heteroaromatic compound having 5 to 10 C atoms, preferably H,

5 where

R⁸ are identical or different and are represented by H, CH₃, COOH and/or a substituted or unsubstituted aromatic or heteroaromatic compound having 5 to 10 C atoms, preferably H.

10 Preferably the monomer having a keto group is selected from the group of ketones, preferably being an aldehyde, most preferably formaldehyde. Examples for chemicals according to general structure (IIIa) are formaldehyde, acetaldehyde, acetone, glyoxylic acid and/or benzaldehyde. Formaldehyde is preferable.

15 Typically R⁵ and R⁶ in structural unit (III), independently of one another, are identical or different and are represented by H, COOH and/or methyl. Most preferable is H.

In another preferred embodiment of the invention the molar ratio of the structural units [(I) + (II)] : (III) is 1: 0.8 to 3 in the polycondensate.

20

Preferably the polycondensation is carried out in the presence of an acidic catalyst, this catalyst preferably being sulphuric acid, methanesulphonic acid, para-toluenesulphonic acid or mixtures thereof. The polycondensation and the phosphorylation are advantageously carried out at a temperature between 20 and 150°C and a pressure between 1 and 10 bar. In particular, a temperature range between 80 and 130°C has proved to be expedient. The duration of the reaction may be between 0.1 and 24 hours, depending on temperature, the chemical nature of the monomers used and the desired degree of crosslinking. Crosslinking can preferably occur if monosubstituted monomers of structural unit I and/or II are used because the condensation reaction can occur in the two ortho positions and the para position. Once the desired degree of polycondensation has been reached, which can also be determined, for example, by measurement of the viscosity of the reaction mixture, the reaction mixture is cooled.

30 The reaction mixture might be subjected to a thermal after treatment at a pH between 8 and 13 and a temperature between 60 and 130°C after the end of the condensation and phosphorylation reaction. As a result of the thermal after treatment, which advantageously

geously lasts for between 5 minutes and 5 hours, it is possible substantially to reduce the aldehyde content, in particular the formaldehyde content, in the reaction solution. Alternatively the reaction mixture can be subjected to a vacuum treatment or other methods known in the prior art to reduce the content of (form)aldehyde.

5

In order to obtain a better shelf life and better product properties, it is advantageous to treat the reaction solutions with basic compounds. It is therefore to be regarded as being preferred to react the reaction mixture after the end of the reaction with a basic sodium, potassium, ammonium or calcium compound. Sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonium hydroxide or calcium hydroxide has proved to be particularly expedient here, it being regarded as being preferred to neutralize the reaction mixture. However, other alkali metal and alkaline earth metal salts and salts of organic amine are suitable as salts of the phosphated polycondensates as well.

10

15 Mixed salts of the phosphated polycondensates can also be prepared by reaction of the polycondensates with at least two basic compounds.

The catalyst used can also be separated off. This can conveniently be done via the salt formed during the neutralization. If sulphuric acid is used as a catalyst and the reaction solution is treated with calcium hydroxide, the calcium sulphate formed can be separated off, for example, in a simple manner by filtration.

20

Furthermore, by adjusting the pH of the reaction solution to 1.0 to 4.0, in particular 1.5 to 2.0, the phosphated polycondensate can be separated from the aqueous salt solution by phase separation and can be isolated. The phosphated polycondensate can then be taken up in the desired amount of water. However, other methods known to the person skilled in the art, such as dialysis, ultrafiltration or the use of an ion exchanger, are also suitable for separating off the catalyst.

25

In a preferred embodiment, the water-soluble comb polymer suitable as a plasticizer for hydraulic binders is present as a copolymer which contains, on the main chain, side chains having ether functions and acid functions.

30

In a preferred embodiment, the water-soluble comb polymer suitable as a plasticizer for hydraulic binders is present as a copolymer which is produced by free radical polymerization in the presence of acid monomer, preferably carboxylic acid monomer, and polyether macromonomer, so that altogether at least 45 mol %, preferably at least

35

80 mol %, of all structural units of the copolymer are produced by incorporation of acid monomer, preferably carboxylic acid monomer, and polyether macromonomer in the form of polymerized units. Acid monomer is to be understood as meaning monomers which are capable of free radical copolymerization, have at least one carbon double
5 bond, contain at least one acid function, preferably a carboxylic acid function, and react as an acid in an aqueous medium. Furthermore, acid monomer is also to be understood as meaning monomers which are capable of free radical copolymerization, have at least one carbon double bond, form at least one acid function, preferably a carboxylic acid function, in an aqueous medium as a result of a hydrolysis reaction and react
10 as an acid in an aqueous medium (example: maleic anhydride or hydrolysable esters of (meth)acrylic acid).

In the context of the present invention, polyether macromonomers are compounds which are capable of free radical copolymerization, have at least one carbon double bond, and have at least two ether oxygen atoms, with the proviso that the polyether
15 macromonomer structural units present in the copolymer have side chains which contain at least two ether oxygen atoms, preferably at least 4 ether oxygen atoms, more preferably at least 8 ether oxygen atoms, most preferably at least 15 ether oxygen atoms.

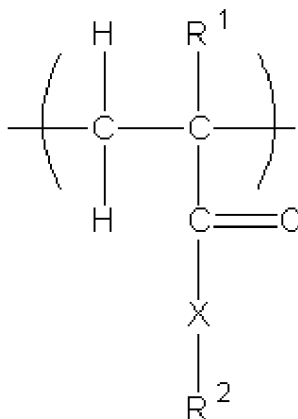
20 Structural units, which do not constitute an acid monomer or a polyether macromonomer can be for example styrene and derivatives of styrene (for example methyl substituted derivatives), vinyl acetate, vinyl pyrrolidone, butadiene, vinyl propionate, unsaturated hydrocarbons like for example ethylene, propylene and/or (iso)butylene. This listing is a non-exhaustive enumeration. Preferable are monomers with not more than
25 one carbon double bond.

In a preferred embodiment of the invention the water-soluble comb-polymer suitable as plasticizer for hydraulic binders is a copolymer of styrene and a half ester of maleic acid with a monofunctional polyalkylene glycol. Preferably such a copolymer can be
30 produced by free radical polymerization of the monomers styrene and maleic anhydride (or maleic acid) in a first step. In the second step polyalkylene glycols, preferably alkyl polyalkylene glycols (preferably alkyl polyethylene glycols, most preferably methyl polyethyleneglycol) are reacted with the copolymer of styrene and maleic anhydride in order to to achieve an esterification of the acid groups. Styrene can be completely or
35 partially replaced by styrene derivatives, for example methyl substituted derivatives.

Copolymers of this preferred embodiment are described in US 5,158,996, the disclosure of which is incorporated into the present patent application.

Frequently, a structural unit is produced in the copolymer by incorporation of the acid monomer in the form polymerized units, which structural unit is in accordance with the
 5 general formulae (Ia), (Ib), (Ic) and/or (Id)

(Ia)



10

where

R¹ are identical or different and are represented by H and/or a non-branched chain or a branched C₁ - C₄ alkyl group;

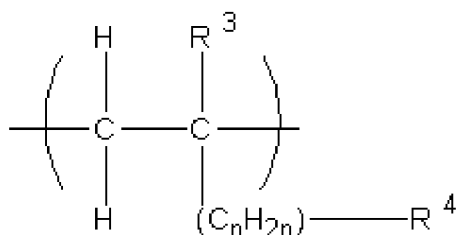
15

X are identical or different and are represented by NH-(C_nH_{2n}) where n = 1, 2, 3 or 4 and/or O-(C_nH_{2n}) where n = 1, 2, 3 or 4 and/or by a unit not present;

20

R² are identical or different and are represented by OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ and/or para-substituted C₆H₄-SO₃H, with the proviso that, if X is a unit not present, R² is represented by OH;

(Ib)



25

where

R³ are identical or different and are represented by H and/or a non-branched chain or a branched C₁ - C₄ alkyl group;

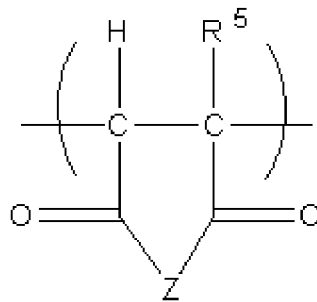
5

n = 0, 1, 2, 3 or 4

R⁴ are identical or different and are represented by SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ and/or para-substituted C₆H₄-SO₃H;

10

(Ic)



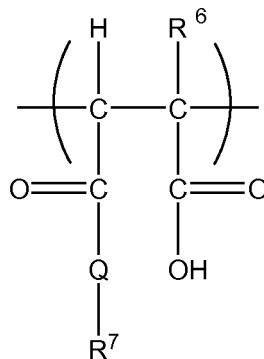
where

15 R⁵ are identical or different and are represented by H and/or a non-branched chain or a branched C₁ - C₄ alkyl group;

Z are identical or different and are represented by O and/or NH;

20

(Id)



where

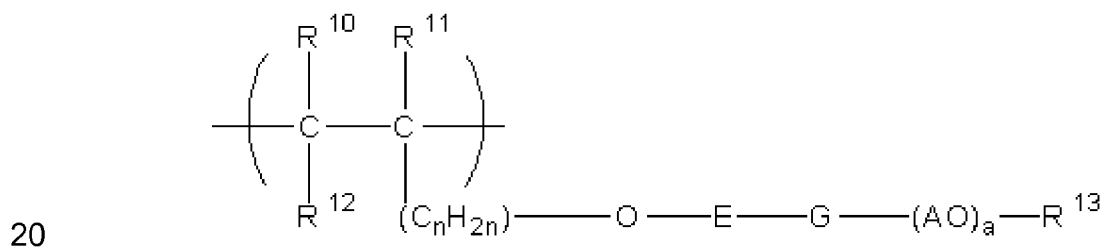
25 R⁶ are identical or different and are represented by H and/or a non-branched chain or a branched C₁ - C₄ alkyl group;

Q are identical or different and are represented by NH and/or O;

5 R^7 are identical or different and are represented by H, $(C_nH_{2n})-SO_3H$ where $n = 0, 1, 2, 3$ or 4, preferably 1, 2, 3 or 4, $(C_nH_{2n})-OH$ where $n = 0, 1, 2, 3$ or 4, preferably 1, 2, 3 or 4; $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ where $n = 0, 1, 2, 3$ or 4, preferably 1, 2, 3 or 4, $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ where $n = 0, 1, 2, 3$ or 4, preferably 1, 2, 3 or 4, $(C_6H_4)-SO_3H$, $(C_6H_4)-PO_3H_2$, $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ and/or $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_\alpha-R^9$ where $m = 0, 1, 2, 3$ or 4, preferably 1, 2, 3 or 4, $e = 0, 1, 2, 3$ or 4, preferably 1, 2, 3 or 4, $A' = C_{x'}H_{2x'}$ where
 10 $x' = 2, 3, 4$ or 5 and/or $CH_2C(C_6H_5)H-$, $\alpha =$ an integer from 1 to 350 where R^9 are identical or different and are represented by a non-branched chain or a branched $C_1 - C_4$ alkyl group.

Typically, a structural unit is produced in the copolymer by incorporation of the poly-
 15 ether macromonomer in the form of polymerized units, which structural unit is in accordance with the general formulae (IIa), (IIb) and/or (IIc)

(IIa)



where

25 R^{10} , R^{11} and R^{12} are in each case identical or different and, independently of one another, are represented by H and/or a non-branched chain or a branched $C_1 - C_4$ alkyl group;

30 E are identical or different and are represented by a non-branched chain or branched $C_1 - C_6$ alkylene group, preferably $C_2 - C_6$ alkylene group, a cyclohexylene group, $CH_2-C_6H_{10}$, ortho-, meta- or para-substituted C_6H_4 and/or a unit not present;

G are identical or different and are represented by O, NH and/or CO-NH, with the proviso that, if E is a unit not present, G is also present as a unit not present;

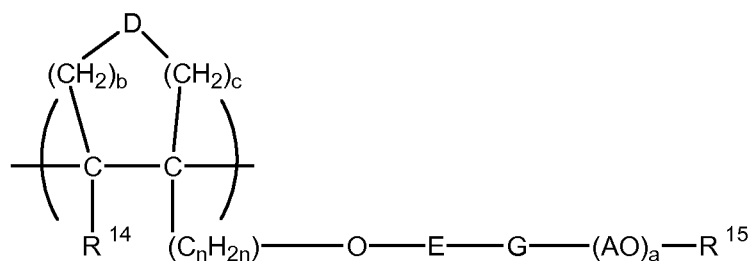
A are identical or different and are represented by C_xH_{2x} where $x = 2, 3, 4$ and/or 5
5 (preferably $x = 2$) and/or $CH_2CH(C_6H_5)$;

n are identical or different and are represented by 0, 1, 2, 3, 4 and/or 5;

a are identical or different and are represented by an integer from 2 to 350 (preferably
10 10 – 200);

R^{13} are identical or different and are represented by H, a non-branched chain or a branched $C_1 - C_4$ alkyl group, CO-NH₂, and/or COCH₃;

15 (IIb)



where

20 R^{14} are identical or different and are represented by H and/or a non-branched chain or branched $C_1 - C_4$ alkyl group;

E are identical or different and are represented by a non-branched chain or branched $C_1 - C_6$ alkylene group, preferably a $C_2 - C_6$ alkylene group, a cyclohexylene group,
25 $CH_2-C_6H_{10}$, ortho-, meta- or para-substituted C_6H_4 and/or by a unit not present;

G are identical or different and are represented by a unit not present, O, NH and/or CO-NH, with the proviso that, if E is a unit not present, G is also present as a unit not present;

30

A are identical or different and are represented by C_xH_{2x} where $x = 2, 3, 4$ and/or 5 and/or $CH_2CH(C_6H_5)$;

n are identical or different and are represented by 0, 1, 2, 3, 4 and/or 5

a are identical or different and are represented by an integer from 2 to 350;

5

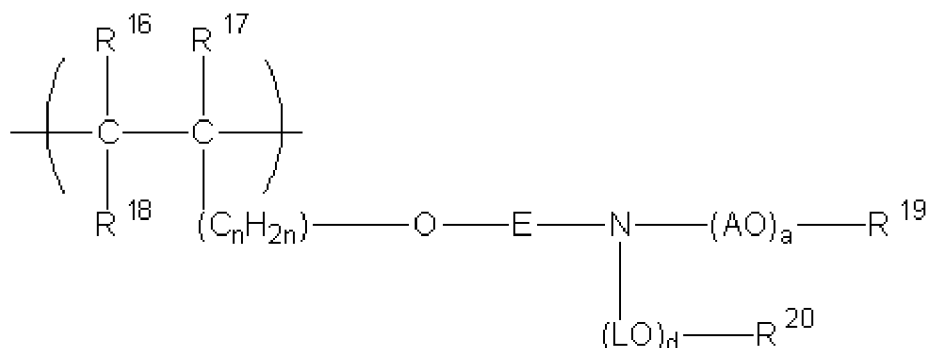
D are identical or different and are represented by a unit not present, NH and/or O, with the proviso that if D is a unit not present: $b = 0, 1, 2, 3$ or 4 and $c = 0, 1, 2, 3$ or 4, where $b + c = 3$ or 4, and with the proviso that if D is NH and/or O, $b = 0, 1, 2$ or 3, $c = 0, 1, 2$ or 3, where $b + c = 2$ or 3;

10

R^{15} are identical or different and are represented by H, a non-branched chain or branched $C_1 - C_4$ alkyl group, $CO-NH_2$, and/or $COCH_3$;

(IIc)

15



where

20 R^{16} , R^{17} and R^{18} are in each case identical or different and, independently of one another, are represented by H and/or a non-branched chain or branched $C_1 - C_4$ alkyl group;

25 E are identical or different and are represented by a non-branched chain or a branched $C_1 - C_6$ alkylene group, preferably a $C_2 - C_6$ alkylene group, a cyclohexylene group, $CH_2 - C_6H_{10}$, ortho-, meta- or para-substituted C_6H_4 and/or by a unit not present; preferably E is not a unit not present;

30 A are identical or different and are represented by C_xH_{2x} where $x = 2, 3, 4$ and/or 5 and/or $CH_2CH(C_6H_5)$;

n are identical or different and are represented by 0, 1, 2, 3, 4 and/or 5;

L are identical or different and are represented by C_xH_{2x} where $x = 2, 3, 4$ and/or 5 and/or $CH_2-CH(C_6H_5)$;

5

a are identical or different and are represented by an integer from 2 to 350;

d are identical or different and are represented by an integer from 1 to 350;

10 R^{19} are identical or different and are represented by H and/or a non-branched chain or a branched $C_1 - C_4$ alkyl group,

R^{20} are identical or different and are represented by H and/or a non-branched chain $C_1 - C_4$ alkyl group.

15

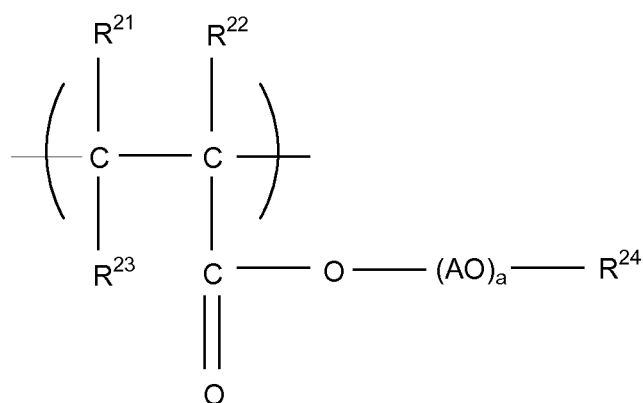
In a further embodiment of the invention a structural unit is produced in the copolymer by incorporation of the polyether macromonomer in the form of polymerized units, which structural unit is in accordance with the general formula (II d)

20

(II d)

25

35



45

where

R^{21} , R^{22} and R^{23} are in each case identical or different and, independently of one another, are represented by H and/or a non-branched chain or branched $C_1 - C_4$ alkyl group;

50

A are identical or different and are represented by C_xH_{2x} where $x = 2, 3, 4$ and/or 5 and/or $CH_2CH(C_6H_5)$;

a are identical or different and are represented by an integer from 2 to 350;

5

R^{24} are identical or different and are represented by H and/or a non-branched chain or a branched $C_1 - C_4$ alkyl group, preferably a $C_1 - C_4$ alkyl group.

- 10 Alkoxyated isoprenol and/or alkoxyated hydroxybutyl vinyl ether and/or alkoxyated (meth)allyl alcohol and/or vinylated methylpolyalkylene glycol having preferably in each case an arithmetic mean number of 4 to 340 oxyalkylene groups is preferably used as the polyether macromonomer. Methacrylic acid, acrylic acid, maleic acid, maleic anhydride, a monoester of maleic acid or a mixture of a plurality of these components is
15 preferably used as the acid monomer.

Usually, a suspension containing the calcium silicate hydrate (C-S-H) in finely dispersed form is obtained. This suspension effectively accelerates the hardening process of hydraulic binders.

20

Often, the water-soluble calcium compound is present as calcium chloride, calcium nitrate, calcium formate, calcium acetate, calcium bicarbonate, calcium bromide, calcium carbonate, calcium citrate, calcium chlorate, calcium fluoride, calcium gluconate, calcium hydroxide, calcium hypochlorite, calcium iodate, calcium iodide, calcium lactate, calcium nitrite, calcium oxalate, calcium phosphate, calcium propionate, calcium
25 silicate, calcium stearate, calcium sulfate, calcium sulphate hemihydrate, calcium sulphate dihydrate, calcium sulphide, calcium tartrate and/or calcium aluminate, tricalcium silicate and/or dicalcium silicate.

- 30 The water-soluble calcium compound is preferably present as calcium chloride, calcium nitrate and/or calcium formate.

Often, the water-soluble silicate compound is present as sodium silicate, potassium silicate, waterglass, aluminium silicate, tricalcium silicate, dicalcium silicate, calcium
35 silicate, silicic acid, sodium metasilicate and/or potassium metasilicate.

The water-soluble silicate compound is preferably present as sodium metasilicate, potassium metasilicate and/or waterglass.

5 In principle, a calcium silicate (provided that it is soluble) may be used both as a silicate source and as a calcium source. In many cases, however, this is not preferred. As a rule, species of different types are used as the water-soluble silicate compound and as the water-soluble calcium compound.

10 The sprayable hydraulic binder composition prepared by the method of the invention does not only improve the setting and/or early strength development in hydraulic binder compositions, but also makes possible to reduce the cement content and achieve same or better early strength development.

15 In a preferred embodiment of the present invention the hydraulic binder is clinker, gypsum, calcium sulfate, bassanite (calcium sulphate hemihydrate), anhydrite (anhydrous calcium sulphate), lime, a latent hydraulic binder (e.g. fly ash, blast furnace slag or pozzolans), and mixtures thereof, preferably Portland cement.

20 Cement is typically used in the construction industry as finely ground hydraulic binder for making concrete, mortar, concrete stones and finished parts.

Portland cement is a basic ingredient of concrete, mortar and most non-speciality grout. The most common use for Portland cement is in the production of concrete. Concrete is a composite material mainly consisting of aggregate (gravel and sand),
25 cement, and water. As a construction material, concrete can be cast in almost any shape desired, and once hardened, can become a structural (load bearing) element. Portland cement may be a gray or white one.

30 In a preferred embodiment, the aggregates are selected from the group consisting of sand, organic and/or inorganic granulates, gravel, preferably with a size distribution from 0 – 16 mm, preferably 0 – 8 mm.

In a preferred embodiment the set accelerator contains as main components sulfate, aluminium in oxidation state +3 or mixtures thereof.

35

US5340385 discloses that several chemical set accelerators are well-known. Included and comprised by the present invention are alkali hydroxides, silicates, fluorosilicates, calcium formate, sodium chloride, calcium chloride, calcium nitrate and calcium nitrite. Additionally, the set accelerating effect on cement is increased by mixing the amorphous aluminum hydroxide with water-soluble sulfates, nitrates and formates of the alkaline earth and transition metals.

In a preferred embodiment the set accelerator contains sulfate in amounts between 15 and 40 %, by weight, referred to the weight of said accelerator, and/or aluminum in oxidation state 3 in amounts between 3 and 10 % by weight, referred to the weight of said accelerator.

In a preferred embodiment of the invention the calcium silicate hydrate containing component is a calcium silicate hydrate itself or a calcium silicate hydrate containing mixture.

In a further preferred embodiment the calcium silicate hydrate is used with a calcium/silicium (Ca/Si)-molar ratio of 0.5 to 2.0, preferably 0.7 to 1.9, more preferably 1.6 to 1.8.

In a further preferred embodiment the calcium silicate hydrate (C-S-H) containing component is a suspension or a solid, preferably a suspension.

In a preferred embodiment, the hydraulic binder is used in amounts from 300 to 600 kg/m³, preferably 380 to 500 kg/m³, more preferably 350 to 450 kg/m³.

In a further preferred embodiment the calcium silicate hydrate (C-S-H) containing component is added to the hydraulic binder in the cement plant, in the ready-mix plant, to the truck mixer, to the convey pump and/or at the spray nozzle, more preferably to the batching water.

In a further embodiment the calcium silicate hydrate (C-S-H) containing component is obtainable by reaction of a water-soluble calcium compound with a water-soluble silicate compound, the reaction of the water-soluble calcium compound with the water-soluble silicate compound being preferably carried out in the presence of an aqueous solution which contains at least one water-soluble polymer, preferably a plasticizer or a

superplasticizer, most preferably a comb polymer as dispersant preferably suitable as a plasticizer for hydraulic binders according to EN 934-2. It can contain any other type of admixture such as retarders, air entrainers, or combinations thereof.

5 In the context of the present invention, the term "comb polymer" is to be understood as polymers which have relatively long side chains (having a molecular weight of in each case at least 200 g/mol, particularly preferably at least 400 g/mol) on a linear main chain at more or less regular intervals. The lengths of these side chains are frequently approximately equal but may also differ greatly from one another (for example when
10 polyether macromonomers having side chains of different lengths are incorporated in the form of polymerized units).

A further preferred embodiment of this invention is a sprayable hydraulic binder containing composition which can be prepared by a process.

15

The invention furthermore comprises a sprayable hydraulic binder containing composition additionally comprising a superplasticizer, preferably a polycarboxylate ether and more preferably a dispersion thereof.

20 Plasticizers or dispersants are additives that increase the plasticity or fluidity of the material to which they are added, these include plastics, cement, concrete, wallboard and clay bodies. Plasticizers for concrete fluidify the mix before it hardens, increasing its workability or reducing water, and are usually not intended to affect the properties of the final product after it hardens. Additionally, concrete superplasticizers are polycarboxylate ether polymer-based composite admixtures and/or sulfonate melamine formaldehyde condensate, sulfonate naphthalene formaldehyde condensate, or acrylic polymer families. It has the advantageous effect of a slump retention ability. It is specially adapted to the production of high durability concrete, selfcompacting-concrete,
25 high workability-retaining concrete, and also concrete with good appearance requirement.
30

Finally, the invention comprises a method of use of the composition for the coating of substrates with sprayed concrete or sprayed mortar.

35 By spraying the coating under the pillar (over head) its load bearing capability is increased. The coating may also be applied to reduce or prevent weathering, that is the

erosion of freshly exposed rock surfaces by air in the tunnel or mine, for the suppression of radon gas in an uranium mine or for stabilizing embankments for example in a quarry, for stabilizing roofs of tunnels or the like.

5 According to this invention the terms "concrete" and "mortar", respectively "sprayed concrete" and "sprayed mortar", may also comprise other cementitious materials. For example cement based grouts for mining and cementitious mortars for fire protection of concrete.

10 The invention is to be described in more detail below with reference to working examples.

The following examples illustrate this invention.

15 Example 1:

Influence on the early hydration kinetics of the combination of calcium silicate hydrate (C-S-H) and alkali-free ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} < 1\%$ by weight) set accelerators (Figure 1)

20 This example shows the effect of the inventive combination of calcium silicate hydrate (C-S-H) and a set accelerator (alkali-free, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} < 1.0\%$ by weight, according to EN 480-12) on the early hydration kinetics of Portland cement paste.

25 To measure the hydration kinetics, about 2 g of cement was weighted in a glass ampoule which is tightly sealed immediately after mixing with the water or admixture-water solution (the admixtures, if required, were previously dissolved in the water) and then placed into an isothermal calorimeter TAM Air. The measurements were performed at the temperature of 20 °C.

Said cement paste mixtures are composed as follows:

30

Table 1

Component (in g)	M 1.1	M 1.2	M 1.3	M 1.4	M 1.5	M 1.6
CEM I 42.5N Heidelberg Anläggning	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Water	0.900	0.812	0.900	0.900	0.812	0.812
Calcium silicate hydrate suspension		0.112			0.112	0.112

Alkali-free set accelerator 1	0.160	0.160
Alkali-free set accelerator 2	0.180	0.180

Both alkali-free set accelerator 1 and 2 are based on aluminum sulfate.

The results are shown in Figure 1. The lines are isothermal calorimetry data, and the symbols identify individual data sets. The addition of calcium silicate hydrate (C-S-H) has a significant accelerating effect on the second (C₃S hydration) peak (the maximum rate is increased and the time to reach the rate peak decreased), whereas the addition of set accelerator has a significant accelerating effect on the first (dissolution) peak. The combination of both shows acceleration of both hydration peaks.

10

Example 2:

Influence on the early hydration kinetics of the combination of calcium silicate hydrate (C-S-H) and alkali-rich ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} > 1\%$ by weight according to EN 480-12) set accelerators (Figure 2)

15

This example shows the effect of the inventive combination of calcium silicate hydrate (C-S-H) and an alkali-rich ($\text{Na}_2\text{O} > 1.0\%$ by weight according to EN 480-12) set accelerator on the early hydration kinetics of Portland cement paste. A cement paste is prepared and the hydration kinetics measured as described in example 1.

20

Said cement paste mixtures are composed as follows:

Table 2

25

Component (in g)	M 2.1	M 2.2	M 2.3	M 2.4	M 2.5	M 2.6
CEM I 42.5N Heidelberg Anläggning	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Water	0.900	0.812	0.900	0.900	0.812	0.812
Calcium silicate hydrate suspension		0.112			0.112	0.112
Set accelerator 3			0.180		0.180	
Set accelerator 4				0.140		0.140

Set accelerator 3 is based on sodium silicate whereas set accelerator 4 is based on sodium aluminate.

The results are shown in Figure 2. The lines are isothermal calorimetry data, and the symbols identify individual data sets. As in example 1, the addition of calcium silicate hydrate (C-S-H) has a significant accelerating effect on the second (C3S hydration) peak (the maximum rate is increased and the time to reach the rate peak decreased), whereas the addition of set accelerator has a significant accelerating effect on the first (dissolution) peak. The combination of both shows acceleration of both hydration peaks.

Example 3:

Influence of the inventive combination on the early strength development of a Portland cement Type I (Figure 3)

In the example 3 the effect of an alkali-free set accelerator on the early strength development of a Portland cement Type I is compared with the effect of the inventive combination (calcium silicate hydrate (C-S-H) + set accelerator). Mortars prepared according to the European Norm EN 196-1 were chosen as mixtures for examination. Said mixtures are composed as follows:

Table 3

Component (in g)	M 3.1	M 3.2
CEM I 42.5N Heidelberg Anläggning	450	450
Norm sand En 196	1350	1350
Water	202.5	177.5
Superplasticizer High range	0.9	0.45
Calcium silicate hydrate suspension		32.0
Alkali-free set accelerator	49.5	40.5

25

The mortar samples were examined with a Penetrometer of the company LBG, which measures and records a continuous gradual increase of the consistency of the mixtures.

The positive influence of the combination of calcium silicate hydrate (C-S-H) and set accelerator on the early strength development is obvious and can be seen in Figure 3. The addition of calcium silicate hydrate (C-S-H) improves the performance of the conventional set accelerator with this Portland cement Type I by a factor of 2 within 1 - 6 hours, at 2% by cement weight lower set accelerator dosage.

Example 4:

Influence of the inventive combination on the early strength development of a Portland cement Type II (Figure 4)

In the example 4 the effect of an alkali-free set accelerator on the early strength development of a Portland cement Type II is compared with the effect of the inventive combination (calcium silicate hydrate (C-S-H) + set accelerator). Mortar mixtures are prepared and examined as described in example 3. Said mixtures are composed as follows:

Table 4

Component (in g)	M 4.1	M 4.2
CEM II/A-V 42.5R Norcem	450	450
Norm sand EN 196	1350	1350
Water	202.5	177.5
Superplasticizer High range	0.9	0.45
Calcium silicate hydrate suspension		32.0
Alkali-free set accelerator	49.5	40.5

The positive influence of the inventive combination on the early strength development of a Portland cement type II is obvious and is shown in Figure 4. The addition of calcium silicate hydrate (C-S-H) improves the performance of the conventional set accelerator within 1 - 6 hours by a factor of 1.5 at 2% by cement weight lower dosage of set accelerator.

Example 5

Influence of the inventive combination on the early strength development of a Portland cement Type II at different dosages of calcium silicate hydrate (C-S-H) (Figure 5)

- 5 In the example 5 the effect on the development of the early strength of Portland cement type I of the inventive combination at different calcium silicate hydrate (C-S-H) dosages is shown. Mortar mixtures are prepared and examined as described in example 3. Said mixtures are composed as follows:

10 Table 5

Component (in g)	M 5.1	M 5.2	M 5.3	M 5.4
CEM II/A-LL 42.5 Holcim Fluvio®4	450	450	450	450
Norm sand EN 196	1350	1350	1350	1350
Water	202.5	198.3	190.0	177.5
Superplasticizer High range	0.9	0.45	0.45	0.45
Calcium silicate suspension		5.34	16.0	32.0
Alkali-free set accelerator	36.0	36.0	36.0	36.0

By increasing the calcium silicate hydrate (C-S-H) component dosage a proportional improvement on the early strength is shown in Figure 5.

15

Example 6:

Influence of the inventive combination on the early strength development of a Portland cement Type II at different temperatures (Figure 6)

20

In the example 6 the effect on the development of the early strength of Portland cement type II of the inventive combination at different temperatures is shown. Mortar mixtures are prepared and examined as described in example 3. Said mixtures are composed as follows:

25

Table 6

Component (in g)	M 6.1	M 6.2	M 6.3
CEM II/A-LL 42.5 Holcim Fluvio®4	450	450	450
Norm sand EN 196	1350	1350	1350
Water	202.5	202.5	177.5
Superplasticizer High range	0.9	0.9	0.45
Calcium silicate hydrate suspension			32.0
Alkali-free set accelerator	36.0	36.0	36.0
Temperature during experiments (°C)	20	20	10

As shown in Figure 6, the calcium silicate hydrate (C-S-H) addition to an accelerated mortar can compensate the lower strength development at low temperatures within the first hours of hydration. The combination of calcium silicate hydrate (C-S-H) and set accelerator at 10 °C and the set accelerator alone at 20 °C have a comparable strength development in the first two hours.

10

Example 7:

Effect of the inventive combination on setting and compressive strength of a Portland cement Type II when adding the calcium silicate hydrate (C-S-H) component in powder or suspension form (Table 7b)

15

In the example 7 the effect of the inventive combination on the setting time and on the compressive strength of a Portland cement type I when the calcium silicate hydrate (C-S-H) component is added as powder is compared with the addition of calcium silicate hydrate (C-S-H) as a suspension. Mortar mixtures are prepared and examined according to EN 196 1-3. Said mixtures are composed as follows:

20

Table 7a

Composition (g)	M 7.1	M 7.2	M 7.3
CEM II/A-V 42.5 R Norcem	450.00	450.00	450.00
Calcium silicate hydrate powder		7.00	
Calcium silicate hydrate suspension			25.30
sand norm EN196	1350.00	1350.00	1350.00

water	202.50	202.50	182.60
High range superplasticizer	0.90	0.90	0.45
Alkali-free set accelerator	36.00	36.00	36.00
Composition (% bcw)			
Water/cement	0.45	0.45	0.45
High range superplasticizer	0.20	0.20	0.10
Calcium silicate hydrate active content		0.60	0.60
Alkali-free set accelerator	8.00	8.00	8.00

The addition of calcium silicate hydrate (C-S-H) powder shows a comparable improvement of the set accelerator performance as the addition of calcium silicate hydrate (C-S-H) in suspension form can be seen in Table 7b.

5

Table 7b

	M 7.1	M 7.2	M 7.3
Initial set (min:s)	02:30	02:30	02:00
Final set (min:s)	13:30	14:30	13:00
Compressive strength 6h (N/mm ²)	2,9	4,6	4,5
Compressive strength 1d (N/mm ²)	18,7	22,3	22,4
Compressive strength 7d (N/mm ²)	34	38,9	33,7

10 Example 8

Influence of the inventive combination on the sprayed concrete early compressive strength development at different dosages of calcium silicate hydrate (C-S-H) (Table 8b)

15 Sprayed concrete tests were performed with the calcium silicate hydrate (C-S-H) and set accelerator combination according to the invention and the comparative examples with regard to the compressive strength development according to EFNARC European Specification for Sprayed Concrete 1999. Said concrete mixtures are composed as follows:

20

Table 8a

Composition			M 8.1	M 8.2	M 8.3
CEMENT	CEM II/A-LL 42.5 Holcim Fluvio®4	[kg]	420	420	420
SAND TYPE A	0-4mm	[kg]	1246	1246	1246
SAND TYPE B	4-8mm	[kg]	534	534	534
ADDITIVE	High range superplasticizer	[%bcw]	1.2	1.2	1.2
ADDITIVE	Calcium silicate hydrate suspension	[%bcw]*	0.0	0.2	0.4
ACCELERATOR	Alkali free set accelerator	[%bcw]	8	8	8
Water/Cement Ratio			0.45	0.43	0.44

*percentage based on active substance

- 5 The results of the sprayed concrete tests with the inventive combination show a strong improvement on the early strength development as can be seen in Table 8b.

Table 8b

		M 8.1	M 8.2	M 8.3
STRENGTH AFTER 3 min	[N/mm ²]	0,09	0,10	0,12
STRENGTH AFTER 6 min	[N/mm ²]	0,14	0,17	0,14
STRENGTH AFTER 15 min	[N/mm ²]	0,21	0,27	0,26
STRENGTH AFTER 30 min	[N/mm ²]	0,32	0,45	0,43
STRENGTH AFTER 1 h	[N/mm ²]	0,63	0,70	0,66
STRENGTH AFTER 2 h	[N/mm ²]	2,44	3,37	4,56
STRENGTH AFTER 4 h	[N/mm ²]	4,32	5,57	7,53
STRENGTH AFTER 6 h	[N/mm ²]	7,73	8,67	12,52
STRENGTH AFTER 24 h	[N/mm ²]	27,34	27,46	33,11

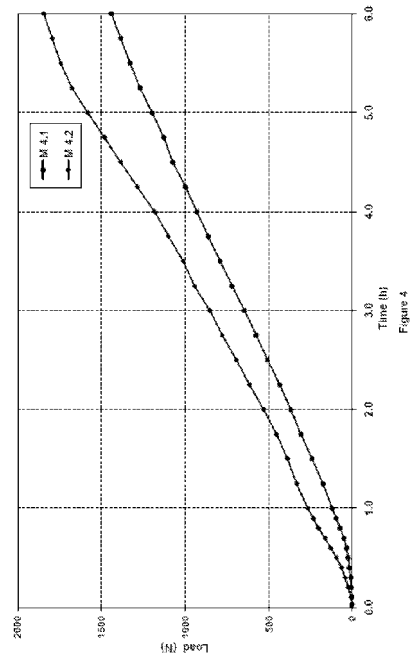
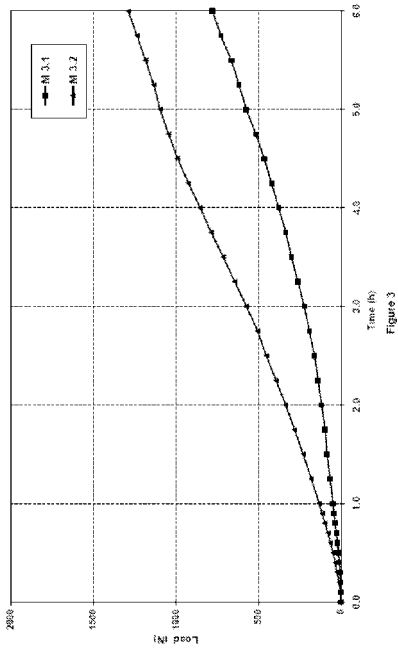
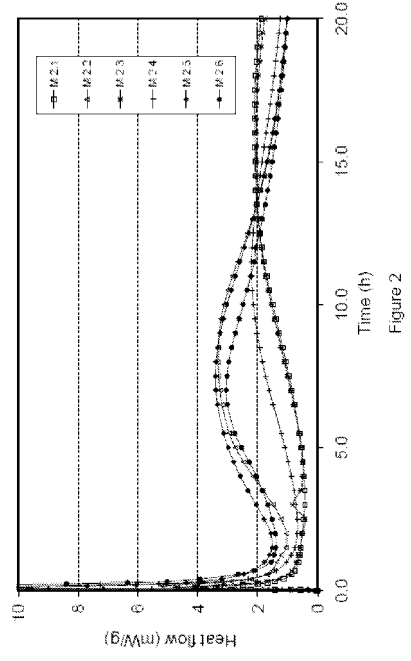
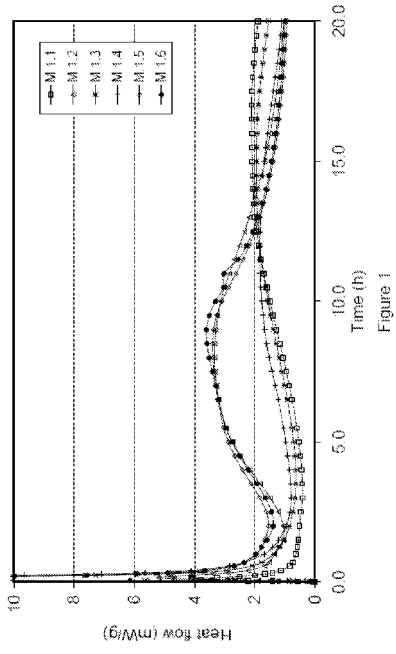
CLAIMS

1. Process for the preparation of a sprayable hydraulic binder composition containing as main components water, aggregates, hydraulic binder, set accelerator, characterized in, that a calcium silicate hydrate (C-S-H) containing component is added before and/or at the spray nozzle.
5
2. Process according to claim 1, characterized in, that the hydraulic binder is cement, gypsum, bassanite or anhydrite, lime, latent hydraulic binder (e.g. fly ash, blast furnace slag or pozzolans), mixtures thereof, preferably Portland cement.
10
3. Process according to claim 1 or claim 2, characterized in, that the aggregates are selected from the group consisting of sand, granulates, gravel, preferably with a size distribution from 0 – 16 mm, preferably 0 – 8 mm.
15
4. Process according to one of the claims 1 to 3, characterized in, that the set accelerator contains as main components sulfate, aluminium in oxidation state + 3 or mixtures thereof.
20
5. Process according to one of the claims 1 to 4, characterized in, that the set accelerator contains sulfate in amounts between 15 and 40 %, by weight, referred to the weight of said accelerator, and/or aluminum in oxidation state 3 in amounts between 3 and 10 % by weight, referred to the weight of said accelerator.
25
6. Process according to one of the claims 1 to 5, characterized in, that the calcium silicate hydrate containing component is calcium silicate hydrate (C-S-H) or a C-S-H containing mixture.
7. Process according to one of the claims 1 to 6, characterized in, that the calcium silicate hydrate is used with a calcium/silicium (Ca/Si)-molar ratio of 0.5 to 2.0, preferably 0.7 to 1.9, more preferably 1.6 to 1.8.
30
8. Process according to one of the claims 1 to 7, characterized in, that the C-S-H containing component is a liquid or in solid form, preferably a dispersion.
35

9. Process according to one of the claims 1 to 8, characterized in, that the hydraulic binder is used in amounts from 300 to 600 kg/m³, preferably 380 to 500 kg/m³, more preferably 350 to 450 kg/m³.
- 5 10. Process according to one of the claims 1 to 9, characterized in, that the calcium silicate hydrate (C-S-H) containing component is added to the hydraulic binder in the cement plant, in the ready-mix plant, to the truck mixer, to the convey pump and/or to the spray nozzle.
- 10 11. Process according to one of the claims 1 to 10, characterized in, that the calcium silicate hydrate (C-S-H) containing component is obtainable by reaction of a water-soluble calcium compound with a water-soluble silicate compound, the reaction of the water-soluble calcium compound with the water-soluble silicate compound being preferably carried out in the presence of at least one water-soluble
15 polymer, most preferably a comb polymer, the comb polymer as dispersant preferably suitable as a plasticizer for hydraulic binders according to EN 934-2.
12. Sprayable hydraulic binder containing composition preparable by a process according to one of the preceding claims.
- 20 13. Composition according to claim 12, containing additionally a superplasticizer, preferably a polycarboxylate ether and more preferably as suspension.
14. Method of the use of the composition of the claims 12 or 13, for the coating of
25 substrates as sprayed concrete or sprayed mortar.

Abstract

Process for the preparation of a sprayable hydraulic binder composition containing as main components water, aggregates, hydraulic binder, set accelerator, characterized in, that a calcium silicate hydrate (C-S-H) containing component is added before and/or at the spray nozzle.



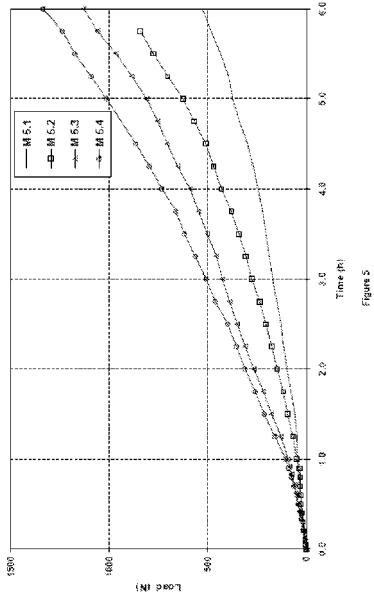


Figure 5

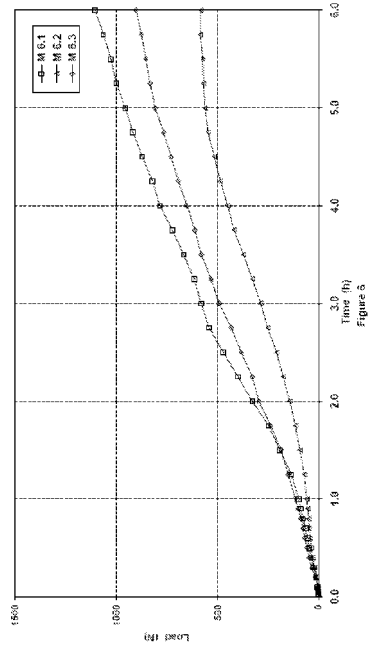


Figure 5