

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6294331号  
(P6294331)

(45) 発行日 平成30年3月14日(2018.3.14)

(24) 登録日 平成30年2月23日(2018.2.23)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>C O 4 B 28/02 (2006.01)</b>	C O 4 B 28/02	
<b>C O 4 B 18/08 (2006.01)</b>	C O 4 B 18/08	Z
<b>C O 4 B 24/26 (2006.01)</b>	C O 4 B 24/26	E
<b>C O 4 B 24/38 (2006.01)</b>	C O 4 B 24/38	D
<b>C O 8 B 11/08 (2006.01)</b>	C O 8 B 11/08	

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-537722 (P2015-537722)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成25年10月7日(2013.10.7)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2015-534936 (P2015-534936A)		エルシー
(43) 公表日	平成27年12月7日(2015.12.7)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/063619		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02014/062401		0
(87) 国際公開日	平成26年4月24日(2014.4.24)	(74) 代理人	110000589
審査請求日	平成28年9月21日(2016.9.21)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	61/715,328	(72) 発明者	グリット・グロテ
(32) 優先日	平成24年10月18日(2012.10.18)		ドイツ連邦共和国 ソルタウ 29614
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ノイエス・ロットラント 5
		(72) 発明者	マーク・シュミッツ
			ドイツ連邦共和国 フェルデン 2728
			3 アンドレアスヴァル 18

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己緊結性コンクリート用ヒドロキシエチルメチルセルロース含有モルタル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セメント、1種または2種以上の鉱物添加剤、高流動化剤、骨材、ヒドロキシエチルメチルセルロース (HEMC)、および水を含むモルタルであって、前記ヒドロキシエチルメチルセルロースが、そのヒドロキシエチル分子置換およびメチル置換度の総和が  $1.95$  以上かつ  $2.30$  以下であることおよび2重量パーセント水溶液中のその粘度 (ロトビスコ・レオメーターで  $2.55 \text{ 秒}^{-1}$  の一定剪断速度における  $20$  における) が  $30,000$  ミリパスカル\*秒未満であることを特徴とし、ここで前記のヒドロキシエチル分子置換 (MS) およびメチル置換度 (DS) は、ヨウ化水素および赤燐で前記ヒドロキシエチルメチルセルロース (HEMC) を処理するツァイゼル方法によって決定される、モルタル。

【請求項2】

前記ヒドロキシエチルメチルセルロースが、 $0.01$  超かつ  $0.5$  以下であるヒドロキシエチル分子置換、および  $1.65$  超かつ  $2.2$  未満であるメチル置換度を有することをさらに特徴とする、請求項1に記載のモルタル。

【請求項3】

前記ヒドロキシエチルメチルセルロースが、セメントの合計重量に基づいて  $0.01$  重量パーセント以上かつ  $1.0$  重量パーセント以下の濃度で存在することをさらに特徴とする、請求項1または請求項2に記載のモルタル。

【請求項4】

コンクリートを形成するように粗骨材を含むことをさらに特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のモルタル。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

発明の技術分野

本発明は自己緊結性コンクリート配合物の使用に適したモルタルに関し、具体的には、ヒドロキシエチルメチルセルロースを含むこのようなモルタルに関する。

【0002】

緒言

自己緊結性コンクリート (SCC) として知られている、また自己圧密性コンクリート (self-consolidating concrete) としても知られている特殊コンクリートは、比較的新しい特殊材料である。SCC の開発は、現在 SCC として知られているコンクリート配合物を発見した日本の研究者によるものとされている。SCC 組成物は他のコンクリート配合物とは異なる。SCC は型内にコンクリートを分布させるために振動を必要とせず、その自重だけで型内の障害の周囲を流動し、型の隅部へと流動することができる。SCC は空気を捕捉せずに流動する傾向があり、それによって材料を分布させて空気を除去するために打設時に構造物を振動させるといった複雑化を招くことなく複雑な形状の耐久性のあるコンクリート構造物の打設が可能となる。

【0003】

SCC の所望の性能を達成するには、配合物は降伏応力が低く、かつ塑性粘度が高くなければならない。降伏応力は SCC を流動させるのに必要とされるエネルギー量の指標である。SCC として資格を有するには、コンクリートはその自重で流動しなければならない。コンクリートがその自重で流動するには、その降伏応力が低くなければならない。塑性粘度は、内部摩擦の結果として流動しなければならない材料の抵抗の指標である。SCC は、骨材がコンクリート配合物内で分離するのを可能にするのではなく浮遊骨材の均質混合物を保持するために高い塑性粘度を有さなければならない。SCC は分離、過剰なブリーディングおよび過剰な空気同伴を避けながら高い塑性粘度を有しなければならない。これらの望ましい特性を達成するためには、SCC は独特な組成を有し、かつ組成の変化に敏感である。

【0004】

SCC の降伏応力、塑性粘度、および他のレオロジー特性は、SCC のモルタル (すなわち、SCC モルタルの特性) によって決定付けられる。望ましいレオロジー特性を有するモルタル組成物をまず開発することによってコンクリート配合物を開発するのが一般的である。次いでモルタルに適切な骨材を配合して SCC を形成することができる。SCC モルタルとして好適であるかどうかを判断するためにモルタルを特徴付けるための有用な方法として、スランプ試験、V 型漏斗流下時間、およびブリーディング値が挙げられる。SCC 配合物として使用するのに好適であるためには、モルタルが 290 ミリメートルを超えるスランプ値、5 秒未満の V 型漏斗流下時間、および 3 パーセント未満のブリーディング値を同時に有することが特に望ましい。

【0005】

SCC および SCC モルタルにおいて頻繁に使用される成分の 1 つが粘度変性剤 (VMA) である。VMA は、典型的にはモルタルおよびコンクリートの粘度を高める働きをする。VMA は分離およびブリーディングを防止し、かつ水変化および素材の変化に強いコンクリート配合物を提供するのに助けとなる。しかしながら、望ましくは粘度を高めながら、VMA は不所望にも SCC の降伏応力を高めてしまう、それによってその自己緊結性の性質を抑制するかもしれない。したがって、SCC および SCC モルタル用の適切な VMA の選択は挑戦的である。したがって、SCC に使用される一般的な VMA の実施例としては、澱粉 (降伏応力に悪影響を及ぼす傾向にある)、粘土 (降伏応力に悪影響

10

20

30

40

50

を及ぼす傾向にある)、ウェランガムおよびデュータンガム(高価であり、かつ塑性粘度に悪影響を及ぼす傾向にある)、ヒドロキシエチルセルロース(流動特性に悪影響を及ぼす傾向にある)およびポリアクリレートに基づいた合成ポリマー(高価であり、かつ降伏応力に悪影響を及ぼす傾向にある)が挙げられる。

#### 【0006】

現行のVMAよりも利点をもたらすSCCおよびSCCモルタルに使用するのに適した代替のVMAを特定することが望ましい。例えば、ヒドロキシエチルメチルセルロース(HEMC)が一般的なVMAの多数よりも安価なVMAである。しかしながら、HEMCポリマーは粘度が高すぎる傾向にあり、結果的に高品質のSCCにとっては低すぎるスランプ値を招くため、SCC配合物に使用されていない。HEMCはまたモルタルおよびコンクリートにおいて空気連行を誘起する傾向にあり、それによって結果的により低い密度およびより低い品質モルタルおよびコンクリートを生じさせる。290ミリメートルを超えるスランプ値、5秒未満のV型漏斗流下時間および3パーセント未満のブリーディング値を同時に有するSCCモルタルを配合するのに好適である代替VMAを特定することが望ましい。VMAが結果的に典型的なHEMCで経験される不所望に高い空気同伴を招くことがなければさらに望ましであろう。

10

#### 【発明の概要】

#### 【0007】

本発明はSCCモルタル、または代替VMAを含むSCCとしても好適なモルタルを提供する。特に、本発明は、驚くべきことにSCCモルタルの要求を満たす諸特性の好適な組み合わせを提供する特殊HEMCを含むSCCモルタルを提供する。大抵のHEMCとは対照的に、本発明に使用されるHEMCは過度に高い粘度(2重量%水溶液について30,000ミリパスカル\*秒を超える)を有さず、かつ望ましいスランプ(290ミリメートルを超える)、5秒以下のV型漏斗流下時間、および3パーセント未満のブリーディング値を有するSCCモルタルを生成することができる。HEMCはさらに驚くべきことに他のHEMC選択肢に比べて空気同伴を余り引き起こさない。

20

#### 【0008】

驚くべきことに本発明に至る研究は、30,000ミリパスカル\*秒未満である2重量パーセント水溶液中の粘度を有し、かつ1.90以上かつ2.30以下であるヒドロキシエチル分子置換(MS)およびメチル置換度(DS)の総和を特徴とするHEMCは、他のHEMCがこのような使用において好適ではない場合でもSCCモルタルとして許容できるモルタル(すなわち、上記の望ましいスランプ値、V型漏斗流下時間、およびブリーディング値を有するモルタル)を調製するに際して好適な粘度変性剤として機能することができることを明らかにしている。さらに驚くべきことに、1.65超かつ2.2以下のDS値と組み合わせると0.01超かつ0.5以下のMS値をさらに特徴とするこの特別なHEMCは、他のHEMCより少ない空気同伴を達成しながら望ましいスランプ値、V型漏斗流下時間、およびブリーディング値を達成するのに特に有利である。

30

#### 【0009】

第1の態様において、本発明はセメント、1種または2種以上の鉱物添加剤、高流動化剤、骨材、ヒドロキシエチルメチルセルロース、および水を含むモルタルに関し、このヒドロキシエチルメチルセルロースは、そのヒドロキシエチル分子置換およびメチル置換度の総和が1.90以上かつ2.30以下であること、および2重量パーセント水溶液中のその粘度が30,000ミリパスカル\*秒未満であることを特徴とする。

40

#### 【0010】

本発明は自己緊結性コンクリートが現在使用されているところのどこでも自己緊結性コンクリートとして使用するのに特に有用である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0011】

試験方法とは、試験方法番号が異なる日付を含まない限り本文書の優先日現在で直近の試験方法を指す。試験方法への言及は、試験協会および試験方法番号への言及の両方を包

50

含する。次の試験方法略号が本明細書において適用される。ASTMとは ASTM international (既往の米国材料試験協会 (American Society for Testing and Materials) として知られている) を指し、ENとは欧州規格 (European Norm) を指し、NFとはフランス規格協会 (association française de normalization) を指し、DINとはドイツ工業規格 (Deutsches Institute für Normung) を指し、ISOとは国際標準化機構 (International Organization for Standards) を指す。

**【0012】**

「複数」とは2つまたはそれ以上を意味する。「および/または」とは「および、代替としてまたは」を意味する。すべての範囲は特段の指示がない限り両方の終点を含む。「比較例 (Comp Ex)」、および「比較例 (Comparative Example)」は「実施例 (Example)」ならびに「実施例 (Ex)」と交換可能である。

10

**【0013】**

「モルタル」とは本明細書においてセメント、水、および任意選択的に付加的な添加剤を含む配合物を指す。モルタルは典型的には鋳物添加剤、骨材、および粘度調整剤をさらに含む。

**【0014】**

「コンクリート」とは本明細書において粗骨材を含むモルタルを指す。

**【0015】**

20

本発明のモルタルはセメント、水、微粉、高流動化剤、骨材、およびヒドロキシエチルメチルセルロースを含み、かつ自己緊結性コンクリート配合物に使用するのに特に望ましい。

**【0016】**

このセメントは、自己緊結性コンクリート (SCC) 配合物に使用するのに適したいかなるセメントになり得る。例えば、このセメントはケイ酸カルシウム水硬性セメント、石灰を含有するセメント、アルカリセメント、プaster、および石膏から選択された2種以上のセメントの1種または任意の組み合わせとなり得る。特に望ましいものはポルトランドセメント、特に種別CEM I、II、III、IV、およびV、ならびに/またはアルミナセメント (アルミネートセメント) である。

30

**【0017】**

鋳物添加剤は、スラグ (NF EN 197 - 1 規格、5.2.2 項に規定される)、ボゾラン質材料 (NF EN 197 - 1 規格、5.2.3 項に規定される)、フライアッシュ (NF EN 197 - 1 規格、5.2.4 項に規定される)、フライアッシュ (NF EN 197 - 1 規格、5.2.4 項に規定される)、シェール (NF EN 197 - 1 規格、5.2.5 項に規定される)、石灰石 (NF EN 197 - 1 規格、5.2.6 項に規定される)、および/またはシリカフューム (NF EN 197 - 1 規格、5.2.7 項に規定される) から選択される。

**【0018】**

高流動化剤は、モルタルの流動性を向上させる SCC モルタルの特徴のある成分であり、これは SCC モルタル (または SCC 自身) が障害の周囲に容易にぴったり合うことを可能にし、かつ空間中の空隙を満たすことを可能にする。高流動化剤はまた、モルタルの水セメント比を低減することができるため減水剤として知られている。本発明のモルタルに使用するための好適な高流動化剤は、SCC 配合物に使用するのに適した高流動化剤のいずれをも含む。本発明のモルタルに使用するのに好適な高流動化剤の実施例としては、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、リグニンスルホン酸、およびポリカルボキシレートが挙げられる。高流動化剤は、典型的にはセメント合計重量に基づいて 0.1 重量% 以上かつ 2.0 重量% 以下の濃度で存在する。

40

**【0019】**

50

骨材は、典型的には細骨材と粗骨材に分類される。本発明のモルタルは細骨材のみ、粗骨材のみもしくは、好ましくは、細骨材と粗骨材の組み合わせを含有する。骨材はASTM C 33の分類に従って細または粗に等級分けされる。一般に、細骨材は9.5ミリメートル(mm)のふるいを完全に通過し、最大10質量パーセントが150マイクロメートルのふるい(No. 100ふるい)を通過することになる。粗骨材はASTM C 33に従って多数の異なる等級に分類され、かつ細骨材よりも大きな全体粒度分布によるものである。骨材は一般に岩石および/または鉱物のような自然に発生する無機質材料であり、岩石は一般に数種の鉱物から成る。細骨材は一般に砂の形態をしている。粗骨材は砂利、碎石、および類似の材料から選択されることが多い。

#### 【0020】

本発明のモルタルは特定の種別のヒドロキシエチルメチルセルロース(HEMC)をさらに含む。驚くべきことには、本発明はモルタルに使用するのに適した特定の種別のHEMC、特にSCCモルタルを見出した結果である。本発明のHEMC化合物はモルタルにおける理想的な降伏点および塑性粘度レベルの両方を独自に提供する。HEMC化合物の特定のものが他のHEMC化合物よりも少ない空気を同伴し、それによって他のHEMC化合物に比べてモルタルにおいてより少ない空気同伴を引き起こすことがさらに見出された。一般的に、HEMCは降伏点を不所望に高いレベルまで増大させずにモルタルの塑性粘度を高める働きをする。本発明のHEMC化合物は、降伏点を不所望に高いレベルまで増大させずにモルタルの塑性粘度を高めることが意外にも判明した置換の特定のレベルおよび種別を有する。さらに、本発明のHEMCは、望ましいスランプ(290ミリメートル超)、望ましいV型漏斗流下(本明細書に記載された試験において5秒未満)、および望ましいブリーディング値(3パーセント未満)を有するモルタルを含む。本発明の好ましい実施形態は他のHEMCを用いて製造されたモルタルよりも少ない同伴空気をさらに有する。

#### 【0021】

本発明のHEMCは、そのMS値およびDS値を特徴とすることができる。このMS値はHEMCにおけるセルロース骨格のアンヒドログルコース単位当たりのヒドロキシエチル基の分子置換レベルの指標である(すなわち、ヒドロキシエチル分子置換度)。DS値はセルロース骨格のアンヒドログルコース単位当たりのメチル基との置換度の指標である(すなわち、メチル置換度)。ヨウ化水素および赤燐で処理することによって有機化合物におけるアルコキシ結合を決定するためのツァイゼル(Zeisel)方法によってHEMCについてのMS値およびDS値を決定する。得られたアルキロイドおよびアルキンのガスクロマトグラフによる検査は、MS値およびDS値の決定を可能にする。

#### 【0022】

本発明のHEMCは、MS値とDS値の総和が1.90以上、好ましくは1.95以上であると同時に2.30以下、2.20以下、2.15以下、2.13以下、さらに2.10以下にもなり得ることを特徴とする。

#### 【0023】

HEMCが、0.01超、好ましくは0.05以上、さらにより好ましくは0.1以上、さらは一層好ましくは0.18以上であると同時に0.5以下、好ましくは0.4以下、さらにより好ましくは0.35以下、さらは一層好ましくは0.33以下であるMSを有することがさらに望ましい。同時に、本発明のHEMCは、1.65超、好ましくは1.70以上、より好ましくは1.72以上、さらにより好ましくは1.8以上であると同時に2.2未満、好ましくは2.0以下、およびより好ましくは1.9以下であるDSを有することが望ましい。MS値が0.01未満であるならば、ポリマーは本質的に、レオロジー制御が30を超越する温度で不所望に失われるほど十分低い熱ゲル化温度を有する、メチルセルロースになるだろう。MS値が0.5超であるならば、HEMCは過剰な空気同伴および滞留特性を有するモルタルをもたらす傾向にあり、これは不所望に低密度モルタルおよびより低い品質のコンクリートをもたらす。DS値が1.65未満であるならば、HEMCはセメント凝結遅延に受け入れがたい影響を及ぼすであろう。DS値が2.2

10

20

30

40

50

超であるならば、HEMCはモルタルに使用するには十分に水溶性ではない。HEMCがこれらの好ましい範囲にあるMS値およびDS値を有するとき、HEMCは、MS値およびDS値がこれらの好ましい範囲から外れるときに比べてモルタル中に空気を同伴する可能性がより少ないことが見出されている。

**【0024】**

本発明のHEMCは、30,000ミリパスカル\*秒(mPa\*s)未満である2重量パーセント(重量%)水溶液中の粘度を有する。同時に、HEMCは1500mPa\*s以上、好ましくは3000mPa\*s以上、より好ましくは5000mPa\*s以上の粘度を有することが望ましい。ロトビスコ・レオメーター(Rotovisco rheometer)で2.55秒<sup>-1</sup>の一定剪断速度における20でのHEMCの2重量%水溶液の粘度を求める。溶液の合計重量に対するHEMCの重量による重量%水溶液を求め、HEMCが30,000mPa\*s超である2重量%水溶液中の粘度を有するならば、得られるモルタルは不所望に低いスランプおよび/または不所望に長いV型漏斗時間を有する傾向にあり、これはモルタルの流動特性が望ましくないものになったことを意味する。HEMCの粘度が1500mPa\*s未満であるならば、HEMCはモルタルの粘度を調整するに際して効率が悪い傾向にあり、粘性を調整するために多量のHEMCを添加することが必要とされる。

10

**【0025】**

本発明のモルタル中のHEMCの濃度は、合計セメント重量に基づいて望ましくは0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上、また同時に望ましくは1.0重量%以下、好ましくは0.5重量%以下である。HEMCの濃度が0.01重量%未満であるならば、モルタルまたはコンクリートは不十分な安定性に起因してブリードおよび分離することになる。HEMCの濃度が1.0重量%を超えるならば、モルタル配合物は高価になり、かつHEMC粘度に応じて、モルタル粘度は高すぎるようになり得る。

20

**【0026】**

水はまた本発明のモルタル中に存在する。高品質のモルタルを形成するには、水対セメント(水/セメント)容積比は可能な限り小さくすべきである。モルタルは0.5未満の水/セメント比を有することが望ましい。より高い水/セメント比は結果的に不所望に低いコンクリート強度をもたらす。水/セメント比は、モルタル中のセメントを完全に加水分解するように十分に高くすべきである。典型的には、水/セメント比は0.4以上である。水/セメント比が0.4未満であるならば、セメントを完全に加水分解するのは難しく、また不十分に加水分解されたセメントは結果的に不所望に低いモルタルまたはコンクリート強度をもたらすことになる。

30

**【0027】**

モルタルは、必要に応じて1種または2種以上の付加的な添加剤の任意の組み合わせを任意選択的に含むことができる。例えば、1種または2種以上の次の添加剤の任意の組み合わせが、モルタル中に存在することができる：促進剤、遅延剤、分散剤、合成増粘剤、顔料、還元剤、および消泡剤。一般的に、モルタルは1種または2種以上の付加的な添加剤の組み合わせの最大5重量%を含む。

**【0028】**

モルタルは粗骨材の不在を特徴とするとき次の特性を有する：290ミリメートルを超えるスランプ値、5秒未満であるV型漏斗流下時間、および3パーセント未満であるブリーディング値。

40

**【0029】**

スランプはその自重の下で流動することができる多くのモルタルの指標であり、また、それによって、モルタルの降伏応力の指標を提供する。設定容積のモルタルを濡れたガラス上に堆積させることによってスランプ(スランプフローとも呼ばれている)を測定し、モルタルが広がる範囲を測定する。底部開口が濡れたガラスプレート上に(試験前に10秒濡れた)ある状態で100mmの底部開口直径、70mmの上部開口直径、および60mmの高さを有するコーン漏斗(スランプコーン)をセットする。コーンをモルタルで充

50

填させ、次いで、コーンをプレートから垂直に迅速に引っ張りモルタルをプレート上に全部放出する。いったんモルタルが広がらなくなると、モルタルケーキ周囲の等間隔4箇所において得られたモルタルケーキの直径を測定する。4つの直径の平均がモルタルのスランプ値である。290mmを超えるスランプ値が望ましく、かつSCCモルタルとして機能するのに十分に低い降伏応力を有するモルタルに対応する。

#### 【0030】

V型漏斗流下時間は、モルタルの流動性および粘性の指標を提供する。このV型漏斗流下試験では、長さが275mmと幅が30mmである矩形上部開口を有するV字状角型漏斗を使用する。この漏斗開口は275mmの寸法が245mmの高さにわたって30mmまで一様に減少して、75mmの付加的な高さに対応して延在する30mm×30mmの正方形漏斗流れ口を形成し、流れ口では漏斗は漏斗の30mm×30mm底部を封止するために可逆的に閉鎖できるフラップを有する。V型漏斗の内面を濡らし、かつフラップを閉じた状態で、漏斗をモルタルで充填する。いったんV型漏斗が満杯になったらフラップを開けて、漏斗の底部からモルタルが流出するのにどれだけの時間がかかるかを記録する。その時間がV型漏斗流下時間である。本発明のモルタルは望ましくはV型漏斗流下時間が5秒未満である。V型漏斗流下時間が5秒を超えるならば、モルタルはSCCとしては不十分な流動特性を有する傾向にある。

#### 【0031】

ブリーディング値はモルタルが経験するブリーディングの程度の指標である。ブリーディングは打設された生コンクリートの上部または表面における水の層の発現である。ブリーディングはモルタル中の固形粒子の沈降によって引き起こされ水の上向きの変位を伴う。一部のブリーディングは許容できるが、過剰なブリーディングは上部表面付近で水セメント比を増大させ、かつそれは結果的にコンクリートの弱い上部表面をもたらす。500ミリリットル(mL)カップを計量し、カップに約375mLのモルタルを添加し、再び計量してカップ内のモルタルの重量を求め、水の蒸発を防止するためにカップとモルタルを覆い、そして30分間放置することによってモルタルのブリーディング値を求める。放置後、モルタルの上部からすべての表面水を除去し、カップとモルタルを再び計量してどれだけの水が除去されたかを求める。ブリーディングが止まるまで毎時間水の除去とカップの計量繰り返す。次の式を用いてパーセントとしてブリーディング値を計算する。

#### 【式1】

$$\text{ブリーディング}(\%) = 100 \times [\text{除去された水の合計質量}(\text{g})] / [(W) \times (\text{モルタル質量})]$$

(式中、モルタル質量は初めにカップ内に投入されたモルタルの質量(グラム単位)であり、Wはモルタル中の水の質量(グラム単位)をモルタルの質量(グラム単位)で割ることによって求められる初期のモルタル中の水の質量比である。本発明のモルタルはブリーディング値が3パーセント未満であることが望ましい。

#### 【0032】

モルタルは混合、輸送および分配時に可能な限り少ない空気を同伴することが望ましい。空気がモルタル中に同伴されるようになると、モルタルまたはコンクリートの形態を問わず、得られた空隙は得られた材料の中に望ましくない不均質性を形成し、視覚的に魅力的なものになり、かつ材料を構造的に弱める可能性がある。モルタル中のVMAとして典型的なHEMCを使用することの欠点の1つは、HEMCがモルタル中で空気滞留を容易にする傾向にあることである。驚くべきことには、本発明のモルタル配合物は、本発明に指定されたものとは異なるHEMCを含有するモルタル配合物に比べてより少ない空気を滞留させる。特に、HEMCが0.01超、好ましくは0.05以上、さらにより好ましくは0.1以上、さらは一層好ましくは0.18以上また同時に0.5以下、好ましくは0.4以下、さらにより好ましくは0.35以下、さらは一層好ましくは0.33以下であるMSを有し、また同時に、1.65超、好ましくは1.70以上、より好ましくは1.72以上、およびさらにより好ましくは1.8以上であると同時に2.2未満、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.9以下であるDSを有するとき、モルタルはこの

説明内容から外れたHEMCを含有するモルタルに比べてより少ない空気を同伴する傾向にあることが見出された。

【0033】

モルタル中の空気連行の程度を比較する1つの方法は、モルタルの密度を比較することによる。類似のモルタルは類似の密度を持つべきである。類似のモルタルに比べてより低い密度を有するモルタルは、より高い密度のモルタルに比べてより多くの空気が同伴される。本明細書中の実施例および比較例は、本発明のモルタルが、本発明の範囲から外れるHEMCを有する同等のモルタルに比べてより低い密度を有する傾向にあることを示す。

【0034】

まず乾燥成分のすべてを一緒に添加および混合し、次いで任意の水性成分、次いで任意の残りの水を添加し、その後混合することによって本発明のモルタルを調製する。混合しながらモルタル中への空気連行を最小に抑えるまたは回避するように混合時に注意を払うことが望ましい。

【0035】

次の実施例は本発明の実施形態を例示するのに役に立つ。

【実施例】

【0036】

モルタル配合

セメントと、フライアッシュと、安定剤とを組み合わせることによってドライミックス1をまず調製することによって表1の成分を用いて実施例および比較例のためのモルタルを調製する。次いで、骨材1～3を組み合わせることによってドライミックス2を調製する。それから、Tonimix mixer (Toni Technikから入手可能)用のミキシングボウル内で水と高流動化剤とを組み合わせる。混合レベル1で混合しながらドライミックス1およびドライミックス2をミキシングボウルへ添加する。得られた成分をレベル1で30秒間、次いで、レベル2で30秒間混合する。可溶性添加剤を溶解するために混合物を90秒間放置し、次いで、レベル2で60秒間再混合する。得られた混合物はモルタルとしての機能を果たす。

【0037】

【表1】

表1

成分	アイデンティティ	質量 (グラム)
セメント	Holcim PUR CEM I 42.5	1069
フライアッシュ	Steag GmbHからのH4	713
水		646
HEMC	(実施例により異なる、以下の合成および識別を参照)	0.5
高流動化剤	Glenium (商標) 51ポリカルボン酸エーテル BASFからの超流動化剤; GleniumはResearch & Technology GmbHの商標である。	8
骨材1	Quarzwerte GmbHからのQuarzsand H32。	1096
骨材2	M.u.E Tebbe-Neuenhaus OHGからの0.1～1.0ミリメートルの粒径を有する砂。	1233
骨材3	M.u.E Tebbe-Neuenhaus OHGからの1.0～2.0ミリメートルの粒径を有する砂。	685

【0038】

HEMC調製

例えば、欧州特許出願第EP1180526B1号および同第EP1589035A1号に記載される標準2段階圧力反応を用いてHEMCを調製する。次の論述が本実施例のHEMCに関するより具体的なガイダンスを提供する。

【0039】

## 実施例 ( E x ) 1 に関する H E M C

約 8 0 0 ミリリットル / グラム ( m L / g ) の固有粘度を有する小さく砕いたセルロースパルプをジャケット付き、攪拌反応器内へ装入する。反応器を排気して、窒素でパージし、次いで、再び排気して酸素を除去する。温度を 2 5 ° C に調節する。第 1 段階において、セルロースの 1 モル当たり 4 . 7 モルのジメチルエーテル、および 3 . 2 モルの塩化メチルをセルロースパルプ上に吹き付ける。次にセルロースの 1 モル当たり 1 . 1 9 モルの水酸化ナトリウム ( 5 0 重量 % 水溶液 ) を迅速に添加する。得られた混合物を 2 5 ° C において 3 0 分間攪拌し、次いで、セルロースの 1 モル当たり 0 . 5 モルの酸化エチレンを反応器へ添加する。3 0 分にわたって温度を上昇させることによって反応器の内容物を 8 0 ° C まで連続して加熱する。混合物を 8 0 ° C において 3 0 分間反応させる。

10

## 【 0 0 4 0 】

セルロースの 1 モル当たり 1 . 3 モルの塩化メチルの別の用量を添加することによって第 2 段階を開始する。次いで、塩化メチルの完全な添加の後に、セルロースの 1 モル当たり 0 . 9 モルの水酸化ナトリウム ( 5 0 重量 % 水溶液 ) の別の用量を迅速に添加する。8 0 ° C の温度を 8 0 分間維持して反応を完了させる。得られた湿潤 H E M C を当該技術で既知であるいずれかの方法によって乾燥および粉碎する。

## 【 0 0 4 1 】

## 実施例 2 に関する H E M C

第 2 段階においてセルロースの 1 モル当たり 1 . 0 モルの水酸化ナトリウムを使用することを除いて、実施例 1 に関する H E M C と同様な方法で調製する。

20

## 【 0 0 4 2 】

## 実施例 3 に関する H E M C

小さく粉碎された木材セルロースパルプ ( 固有粘度約 8 0 0 m L / g ) をジャケット付き攪拌反応器内へ装入する。反応器を排気して、窒素でパージして、次いで、再び排気して酸素を除去する。温度を 4 5 ° C に調節する。第 1 段階において、セルロース 1 モル当たり 5 . 8 モルジメチルエーテルおよびセルロース 1 モル当たり 2 . 7 モルの塩化メチルをセルロースパルプ上に吹き付ける。次にセルロース 1 モル当たり 2 . 3 モルの水酸化ナトリウム ( 5 0 重量 % 水溶液 ) を 1 8 分にわたって連続的に添加する。得られた混合物を 4 5 ° C において 2 分間攪拌し、次いで、セルロース 1 モル当たり 0 . 4 8 モルの酸化エチレンを反応器へ添加する。反応器の内容物を 4 5 分の期間にわたって 7 0 ° C まで連続的に加熱する。セルロース 1 モル当たり 1 . 9 モル塩化メチルを添加することによって第 2 反応段階を開始する。塩化メチルを添加した直後に、3 1 分にわたってセルロース 1 モル当たり 1 . 2 モルの水酸化ナトリウム ( 5 0 重量 % 水溶液 ) を均一に添加する。7 0 ° C の温度を 1 0 分間維持する。次に、反応器の内容物を 1 5 分間 8 0 ° C まで加熱し、5 5 分間この温度において反応させて反応を完了させる。得られた湿潤 H E M C を、当該技術において既知であるいずれかの方法によって乾燥および粉碎する。

30

## 【 0 0 4 3 】

## 実施例 4 に関する H E M C

約 1 3 0 0 m L / g の固有粘度を有する木材パルプを使用し、そして第 1 反応工程においてセルロースの 1 モル当たり 0 . 4 8 の代わりに 0 . 3 2 モルの酸化エチレンを使用することを除いて、実施例 3 に関する H E M C 同様な方法で調製する。

40

## 【 0 0 4 4 】

## 実施例 5 に関する H E M C

約 6 0 0 m L / g の固有粘度を有する木材パルプの使用を除いて実施例 3 に関する H E M C と同様な方法で調製する。

## 【 0 0 4 5 】

## 実施例 6 に関する H E M C

約 1 3 0 0 m L / g の固有粘度を有するセルロースパルプを使用し、第 1 反応工程においてセルロースの 1 モル当たり 0 . 8 5 モルの酸化エチレンを使用し、そして第 2 反応段階においてセルロースの 1 モル当たり 1 . 6 モルの水酸化ナトリウム ( 5 0 重量 % 水溶液

50

)を使用することを除いて、実施例1に関するHEMCと同様な方法で調製する。

【0046】

実施例7に関するHEMC

約600 mL/gの固有粘度を有するセルロースパルプを使用し、第1の反応段階においてセルロース1モル当たり5.5モルのジメチルエーテルおよびセルロース1モル当たり2.3モルの塩化メチル、セルロース1モル当たり2.2モルの水酸化ナトリウム(50重量%水溶液)、およびセルロースの1モル当たり0.28モルの酸化エチレンを使用し、そして第2反応段階においてセルロース1モル当たり2.3モルの塩化メチルおよびセルロース1モル当たり1.9モルの水酸化ナトリウム(50重量%水溶液)を使用することを除いて、実施例1に関するHEMCと同様な方法で調製する。

10

【0047】

比較例Aに関するHEMC

約1300 mL/gの固有粘度を有するセルロースパルプを使用し、第1反応段階においてセルロース1モル当たり4.5モルのジメチルエーテルおよびセルロース1モル当たり1.8モルの水酸化ナトリウム(50重量%水溶液)、およびセルロースの1モル当たり0.14モルの酸化エチレンを使用し、そして第2反応段階においてセルロース1モル当たり0.8モルの塩化メチルおよびセルロース1モル当たり0モルの水酸化ナトリウム(50重量%水溶液)を使用することを除いて、実施例1に関するHEMCと同様な方法で調製する。

20

【0048】

比較例Bに関するHEMC

約1300 mL/gの固有粘度を有するセルロースパルプの使用し、第1反応段階においてセルロースの1モル当たり0.14モルの酸化エチレンを使用し、そして第2反応段階においてセルロース1モル当たり0.2モルの水酸化ナトリウム(50重量%水溶液)を使用することを除いて、実施例1に関するHEMCと同様な方法で調製する。

【0049】

比較例Cに関するHEMC

約1300 mL/gの固有粘度を有するセルロースパルプを使用し、第1反応段階においてセルロースの1モル当たり0.75モルの酸化エチレンを使用し、そして第2反応段階においてセルロース1モル当たり0.3モルの水酸化ナトリウム(50重量%水溶液)を使用することを除いて、実施例1に関するHEMCと同様な方法で調製する。

30

【0050】

比較例Dに関するHEMC

約1300 mL/gの固有粘度を有するセルロースパルプを使用することを除いて、実施例1に関するHEMCと同様な方法で調製する。

【0051】

比較例Eに関するHEMC

約1500 mL/gの固有粘度を有するセルロースパルプを使用し、第1反応段階においてセルロース1モル当たり5.6モルのジメチルエーテル、セルロース1モル当たり3.1モルの塩化メチル、セルロース1モル当たり2.4モルの水酸化ナトリウム(50重量%水溶液)、セルロース1モル当たり0.35モルの酸化エチレンを使用し、そして第2反応段階においてセルロースの1モル当たり1.5モルの塩化メチルおよびセルロース1モル当たり0.8モルの水酸化ナトリウム(50重量%水溶液)を使用することを除いて、実施例3に関するHEMCと同様な方法で調製する。

40

【0052】

比較例Fに関するHEMC

約1500 mL/gの固有粘度を有するセルロースパルプを使用し、第1反応段階においてセルロース1モル当たり4.5モルのジメチルエーテル、セルロース1モル当たり0.13モルの酸化エチレンを使用し、そして第2反応段階においてセルロース1モル当たり1.5モルの水酸化ナトリウム(50重量%水溶液)を使用することを除いて、実施例

50

1 に関する H E M C と同様の方法で調製する。

【 0 0 5 3 】

比較例 G に関する H E M C

約 1 8 0 0 m L / g の固有粘度を有するセルロースパルプを使用することを除いて、実施例 1 に関する H E M C と同様の方法で調製する。

【 0 0 5 4 】

比較例 H に関する H E M C

約 1 5 0 0 m L / g の固有粘度を有するセルロースパルプを使用することを除いて、実施例 3 に関する H E M C と同様の方法で調製する。

【 0 0 5 5 】

比較例 I に関する H E M C

約 1 5 0 0 m L / g の固有粘度を有するセルロースパルプを使用し、第 1 反応段階においてセルロース 1 モル当たり 0 . 1 3 モルの酸化エチレンを使用し、そして第 2 段階においてセルロース 1 モル当たり 0 . 7 モルの水酸化ナトリウム ( 5 0 重量 % 水溶液 ) を使用することを除いて、実施例 1 に関する H E M C と同様の方法で調製する。

【 0 0 5 6 】

比較例 J に関する H E M C

約 1 8 0 0 m L / g の固有粘度を有するセルロースパルプを使用することを除いて、実施例 1 に関する H E M C と同様の方法で調製する。

【 0 0 5 7 】

比較例 K に関する H E M C

約 1 3 0 0 m L / g の固有粘度を有するセルロースパルプを使用し、第 1 反応段階においてセルロース 1 モル当たり 3 . 5 モルのジメチルエーテル、セルロース 1 モル当たり 2 . 5 モルの水酸化ナトリウム ( 5 0 重量 % 水溶液 ) 、およびセルロース 1 モル当たり 1 . 7 モルの酸化エチレンを使用し、そして第 2 反応段階においてセルロース 1 モル当たり 2 . 8 モルの塩化メチルおよびセルロース 1 モル当たり 3 . 0 モルの水酸化ナトリウム ( 5 0 重量 % 水溶液 ) を使用することを除いて、実施例 1 に関する H E M C と同様の方法で調製する。

【 0 0 5 8 】

比較例 L に関する H E M C

約 1 3 0 0 m L / g の固有粘度を有するセルロースパルプを使用し、第 1 反応段階においてセルロース 1 モル当たり 1 . 1 モルの酸化エチレンを使用し、そして第 2 反応段階においてセルロース 1 モル当たり 0 . 4 モルの水酸化ナトリウム ( 5 0 重量 % 水溶液 ) を使用することを除いて、実施例 1 に関する H E M C と同様の方法で調製する。

【 0 0 5 9 】

実施例特徴づけ

表 2 は、M S 、 D S 、および粘度の異なる値とともに本発明のモルタルの特徴づけを提供する。スランプ、V 型漏斗時間、およびブリーディング値については本明細書において先に説明されたように求める。D I N E N 1 2 3 5 0 - 7 の方法に従って調製した直後に生モルタルの密度を求める。

【 0 0 6 0 】

これらの実施例の各々について、スランプ、V 型漏斗時間、ブリーディング値、および密度のそれぞれが S C C モルタルについての所望の値内に収まる。上記の通り、S C C モルタルについての所望の値は 2 9 0 m m 超のスランプ、5 秒未満の V 型漏斗時間、および 3 パーセント未満のブリーディング値である。この特定のモルタル組成物については、2 0 0 0 キログラム / 立方メートルを超える生密度を達成するように十分に低い空気同伴を有することがまた望ましい。1 . 6 5 ~ 2 . 2 の D S および 0 . 0 1 ~ 0 . 5 の M S を有する実施例のそれぞれは所望のスランプ、V 型漏斗時間、およびブリーディング値に加えて低レベルの空気同伴を達成する。

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

特性	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
HEMC DS 値	1.69	1.72	1.83	1.84	1.85	1.87	1.9	1.46
HEMC MS 値	0.28	0.29	0.26	0.18	0.25	0.33	0.05	0.67
MS+DS	1.97	2.01	2.09	2.02	2.10	2.20	1.95	2.13
HEMC 粘度 (2 重量%水溶液中の mPa*s)	10060	10500	14000	21300	5430	26890	5340	25970
モルタルスランプ (mm)	303	297	291	293	294	295	292	298
モルタル V 型漏斗時 間 (秒)	3.75	4.1	4.8	4.3	4.3	4.4	4.1	4.7
モルタルブリーディ ング値 (%)	1.2	2.8	0.19	2.7	0.43	2.5	0.38	0.8
生モルタル密度 (kg/m <sup>3</sup> )	2032	2018	2031	2015	2040	2010	2048	1970

10

## 【 0 0 6 2 】

表 3 は、HEMC が本発明に使用するのに適した範囲を下回っている MS + DS の値を有するため、本発明の範囲から外れるモルタルに関する特性を提供する。表 3 中のデータは、得られたモルタルのスランプおよび時折 V 型漏斗時間が SCC モルタルについての所望の範囲から外れることを明らかにしている（太字のイタリックで示す）。比較例 A ~ C が望ましい生密度を有しているにもかかわらず、望ましいスランプおよび V 型漏斗時間を有しそこなう、したがって本発明の範囲から外れる。

20

## 【 0 0 6 3 】

【表 3】

表 3

特性	比較例		
	A	B	C
HEMC DS 値	1.15	1.31	1.35
HEMC MS 値	0.06	0.08	0.43
MS+DS	1.21	1.39	1.78
HEMC 粘度 (2 重量%水溶液中の mPa*s)	23430	27360	25540
モルタルスランプ(mm)	<b>253</b>	<b>274</b>	<b>289</b>
モルタル V 型漏斗時間 (秒)	<b>6</b>	<b>5.4</b>	<b>4.8</b>
モルタルブリーディング値 (%)	0	0	0.7
生モルタル密度 (kg/m <sup>3</sup> )	2043	2039	1944

30

## 【 0 0 6 4 】

表 4 は、HEMC が 30,000 mPa\*s を超える 2 重量%水溶液中の粘度を有するため、本発明の範囲から外れるモルタルに関する特性を提供する。表 3 中のそのデータは EMC がこのような高い粘度を有するとき（たとえば MS + DS 値が範囲内でも）得られたモルタルに関するスランプ値および典型的には V 型漏斗時間は SCC モルタルに関する所望の範囲から外れることを明らかにする（太字のイタリックで示す）。

40

## 【 0 0 6 5 】

【表 4】

表 4

特性	比較例			
	D	E	F	G
HEMC DS 値	1.7	1.85	1.71	1.68
HEMC MS 値	0.28	0.15	0.08	0.29
MS+DS	1.98	2.00	1.79	1.97
HEMC 粘度 (2 重量%水溶液中の mPa*s)	<b>33480</b>	<b>38520</b>	<b>50570</b>	<b>60280</b>
モルタルスランプ (mm)	<b>276</b>	<b>274</b>	<b>278</b>	<b>280</b>
モルタル V 型漏斗時間 (秒)	5	<b>5.4</b>	<b>5.1</b>	<b>5.8</b>
モルタルブリーディング値 (%)	0	0	0.8	0.8
生モルタル密度 (kg/m <sup>3</sup> )	2044	2021	1981	1937

10

## 【 0 0 6 6 】

表 5 は H E M C に関する粘度値が請求項に記載された範囲から外れている（太字で示す）ため、本発明の範囲から外れている付加的なモルタルに関する特性を提供する。表 5 中のデータは、これらのモルタルが S C C モルタルに関して所望の範囲から外れるモルタル V 型漏斗時間および典型的にはスランプ値を有することを例示している（太字イタリックで示す）。

20

## 【 0 0 6 7 】

【表 5】

表 5

特性	比較例			
	H	I	J	K
HEMC DS 値	1.83	1.53	1.64	2.07
HEMC MS 値	0.25	0.08	0.28	0.84
MS+DS	2.08	<b>1.61</b>	1.92	2.91
HEMC 粘度 (2 重量%水溶液中の mPa*s)	<b>45810</b>	<b>45880</b>	<b>60470</b>	<b>35720</b>
モルタルスランプ(mm)	<b>270</b>	<b>279</b>	<b>260</b>	298
モルタル V 型漏斗時間 (秒)	<b>5.8</b>	<b>5.2</b>	<b>5.7</b>	<b>4.5</b>
モルタルブリーディング値 (%)	0	0.9	0	2.5
生モルタル密度 (kg/m <sup>3</sup> )	2014	1973	2028	1954

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 ロバート・バウマン

ドイツ連邦共和国 リュシュリコン シーエイチ - 8803 イム・ローライン 50

審査官 未松 佳記

(56)参考文献 特開2008 - 201612 (JP, A)

特開2008 - 254996 (JP, A)

特開2011 - 201748 (JP, A)

特開昭59 - 141448 (JP, A)

特開平06 - 157101 (JP, A)

特開2012 - 148956 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 2/00 - 32/02

C04B 40/00 - 40/06