

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3946332号
(P3946332)

(45) 発行日 平成19年7月18日(2007.7.18)

(24) 登録日 平成19年4月20日(2007.4.20)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 24/28 (2006.01)	C O 4 B 24/28 Z
C O 8 G 18/48 (2006.01)	C O 8 G 18/48 Z
C O 8 G 18/79 (2006.01)	C O 8 G 18/79 A
C O 8 L 75/08 (2006.01)	C O 8 L 75/08
C O 4 B 103/30 (2006.01)	C O 4 B 103/30

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平9-364816	(73) 特許権者	591063187
(22) 出願日	平成9年12月22日(1997.12.22)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平10-203855		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成10年8月4日(1998.8.4)		ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン (番地なし)
審査請求日	平成16年12月14日(2004.12.14)		D-51368 Leverkusen, Germany
(31) 優先権主張番号	19654429.7	(74) 代理人	100062144
(32) 優先日	平成8年12月24日(1996.12.24)		弁理士 青山 稔
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫
		(72) 発明者	ハンス・ヨーゼフ・ラース
			ドイツ連邦共和国デー50733 ケルン、ナミビアシュトラッセ 34
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンクリート添加剤としての非イオン型の水分散性ポリイソシアネートの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機結合剤と骨材と水と必要に応じ他の添加剤とを混合することによるモルタル/コンクリート組成物の製造方法において、混合操作の前またはその間のいずれかにモルタル/コンクリート組成物中へ水分散性ポリイソシアネートを混入することを含み、前記水分散性ポリイソシアネートは

- (a) 1.8 ~ 4.0 の平均イソシアネート官能価を有し、
 - (b) 4.0 ~ 25.0 重量%の脂肪族および/または脂環式結合したイソシアネート基(NCO; 分子量 = 42 として計算)を含有し、
 - (c) ポリエーテル鎖内に存在する 5 ~ 80 重量%の酸化エチレン単位(C₂H₄O; 分子量 = 44 として計算)を含有し、ここで
 - (d) ポリエーテル鎖は平均して 5 ~ 50 個の酸化エチレン単位を含有すること
- を特徴とするモルタル/コンクリート組成物の製造方法。

【請求項 2】

水分散性ポリイソシアネートが

- (a) 1.8 ~ 3.5 の平均イソシアネート官能価を有し、
- (b) 6.0 ~ 21.5 重量%の脂肪族結合したイソシアネート基(NCO; 分子量 = 42 として計算)を含有し、
- (c) ポリエーテル鎖内に存在する 5 ~ 75 重量%の酸化エチレン単位(C₂H₄O; 分子量 = 44 として計算)を含有し、ここで

(d) ポリエーテル鎖が平均して 5 ~ 25 個の酸化エチレン単位を含有する
請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

水分散性ポリイソシアネートが、1, 6 - ジイソシアナトヘキサンから作成されて 19 ~ 24 重量%のイソシアネート基含有量と 0.5 重量%未満の 1, 6 - ジイソシアナトヘキサンモノマー含有量とを有すると共にイソシアヌレート基および必要に応じウレトジオン基および/またはアロファネート基を有するポリイソシアネートを、平均して 5 ~ 25 個の酸化エチレン単位を含有するポリエチレングリコールモノメチルエーテルと反応させることにより作成される請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

水分散性ポリイソシアネートが、1, 6 - ジイソシアナトヘキサンを平均して 5 ~ 25 個の酸化エチレン単位を含有するポリエチレングリコールモノメチルエーテルと 6 : 1 ~ 50 : 1 の NCO / OH 当量比にてアロファネート基および必要に応じイソシアヌレート基および/またはウレトジオン基の生成を促進する化合物の存在下に反応させると共に、残留モノマー含有量が 0.5 重量%未満となるまで未反応 1, 6 - ジイソシアナトヘキサンモノマーを分離することにより作成される請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

水分散性ポリイソシアネートが

- (a) 1.8 ~ 3.5 の平均イソシアネート官能価を有し、
 - (b) 4.0 ~ 13.0 重量%の脂環式結合したイソシアネート基 (NCO ; 分子量 = 42 として計算) を含有し、
 - (c) ポリエーテル鎖内に存在する 10 ~ 70 重量%の酸化エチレン単位 (C_2H_4O ; 分子量 = 44 として計算) を含有し、ここで
 - (d) ポリエーテル鎖が平均して 5 ~ 25 個の酸化エチレン単位を含有する
- 請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

水分散性ポリイソシアネートが、4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンを平均して 5 ~ 25 個の酸化エチレン単位を有するポリエチレングリコールモノメチルエーテルと 6 : 1 ~ 50 : 1 の NCO / OH 当量比にてアロファネート基および必要に応じイソシアヌレート基および/またはウレトジオン基の生成を促進する化合物の存在下に反応させると共に、残留モノマー含有量が 0.5 重量%未満になるまで未反応 4, 4' - ジイソシアナト - ジシクロヘキシルメタンモノマーを分離することにより作成される請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

水分散性ポリイソシアネートを、モルタル / コンクリート組成物の結合剤含有量に対し 10 重量%までの量にて存在させる請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高密度 / 高強度のモルタルもしくはコンクリート組成物の製造に際し無機結合剤のためのコンディショナとして脂肪族および/または脂環式結合したイソシアネート基を有する非イオン型改変された水分散性ポリイソシアネートを使用することに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来のコンクリート / モルタル組成物はたとえばセメントのような無機結合剤と、たとえば砂利もしくは砂のような骨材と ; 水と ; さらに必要に応じ他のコンディショナおよび/または添加剤とを含有する。この意味で、建材の用語におけるコンクリートとモルタルとの間の唯一の相違点は使用する骨材の最大粒子寸法である。最大粒子寸法が 4 mm までであれば混合物は一般にモルタルと呼ばれるのに対し、より粗大な骨材の場合は混合物を一般にコンクリートと称する。「コンクリート」および「モルタル」という用語は、したが

10

20

30

40

50

って本発明の意味でそれ以上の相違がなく、2種の用語は寧ろ無機結合剤に基づく任意の鉱物建材につき同義語を意味する。

たとえばコンクリートの作業および使用特性を向上させる（たとえば強度もしくは化学耐性を増大させる）コンディショナとしてはプラスチックの使用が現在増大している〔H・ショルン、ベトーン・ミット・クンストstoffエン、「プラスチック含有コンクリート」、エレネスト・アンド・ゾーン・フェアラク・フュル・アルチテクチュール・ウント・テクニッシェン・ウィッセンシャフテン、ベルリン（1991）、第25頁〕は、たとえば既にコンクリートを改変すべく試みられた広範な種類のポリマーを概説している。

【0003】

ポリイソシアネートも既に、可能なコンクリートコンディショナとして提案されている。たとえばジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、トルエンジイソシアネート（TDI）もしくはその誘導体のような芳香族ポリイソシアネートが、セメント混合物に適するコンディショナとしてDE-A 1,924,468号に記載されている。脂肪族ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）のビウレットおよびウレタンもこの目的につき開示されている。これらポリイソシアネートを単独で或いは他のイソシアネート反応性ポリマーと組合せて床カバリングの製造にコンクリート組成物と混合すれば、加速される完全硬化が生じて床カバリング上を直ちに歩行しうると言われる。EP-A 23,579号も、少量の有機（好ましくは芳香族）ポリイソシアネートを添加した後のコンクリート/モルタル組成物の一層急速な完全硬化の作用を開示している。

これら両引例においては専ら疎水性ポリイソシアネートが使用され、これらポリイソシアネートは水に対し完全に非適合性であると共に著量の有機溶剤を同時使用する場合でさえ無機結合剤中へ均質に攪拌混入することができない。しかしながら、結合剤混合物へのポリイソシアネート成分のできるだけ均一な分配が、無機結合剤マトリックス内に均一なポリマー骨格を形成させると共にコンクリートにおける最適な最終特性を得るための基本的前提である。

【0004】

EP-A 181,261号は、コンクリートの内発的炭酸化につきポリイソシアネートの微細な水性分散物の使用を記載している。この場合に使用される唯一のポリイソシアネートは疎水性MDIであって、4:1~2:1の重量比にて（すなわち、油中水型エマルジョンとして）水と予備混合して高速攪拌機によりコンクリート組成物に添加する。高剪断力の使用により得られるMDI中水型のエマルジョンは限られた分離安定性を示すが、このエマルジョンを過剰量のたとえばコンクリート混合物のような水性系に攪拌混入すれば相分離が直ちに生じて、微細な水中油型エマルジョンが得られないことも示される。EP-A 181,261号の方法によっても、ポリイソシアネートをコンクリートもしくはモルタル組成物中に充分均質に混入することもできない。

DE-A 2,300,206号の教示によれば、セメント組成物に対する疎水性ポリイソシアネートの適合性は、これらを必要に応じさらに乳化剤をも含有する水溶性ポリマー（たとえばセルロース誘導体、ポリビニルアルコールもしくはポリエーテルアルコール）と合して顕著に向上させることができる。しかしながら得られる水性セメント混合物は、有機溶剤を同時使用した場合にも数分間という非実用的な短時間しか作業しえない。さらに、結合剤中に導入される著量の水溶性ポリマーは永久的な親水性を与え、望ましくなく高い吸水性を有するコンクリートをもたらす。

【0005】

US-P 4,143,014号は、疎水性ポリイソシアネートを水性系に混入するための高度に特異的な方法を記載している。この方法によれば、水溶性ポリエーテルジオールと当量に対し過剰のMDIとの混合物は、ウレタン化反応の開始の短時間内であるがまだ反応の終了前に、攪拌混入して水中の透明かつ安定な溶液を形成することができる。この種の溶液はUS-P 4,228,053号によればコンクリートの強度および耐性をも向上させるのに適すると言われる。MDIとポリエーテルアルコールとから作成された反応混合物が数分間にわたり充分な水混和性を示す正確な時間は用いるポリエーテルジオー

10

20

30

40

50

ルの種類に依存し、面倒な予備実験によってのみ決定することができる。従って、この方法は工業操作にて使用することができない。ポリイソシアネートの添加によりコンクリートを改変させるための前記全ての方法は追加有機化合物（たとえば溶剤もしくは特殊な水溶性ポリマー）の使用を必要として環境学的問題を提起し、或いは無機結合剤に対し疎水性ポリイソシアネート成分を僅かな程度でも混合しうるようにするには、たとえば高速攪拌機のような特殊な混合装置を必要とする。

イオン性基の混入より親水性改変されている（DE-A 2,359,611号）無機結合剤のためのコンディショナとして自己分散性ポリイソシアネートを用いることにより、上記欠点を回避すべく種々の試みが既になされている。塩の基を含有するこの種のポリイソシアネートは高剪断力の必要なしに水性系中へ極めて微細に攪拌混入することもできるが、その貯蔵安定性は全く不十分である。室温においてさえ、イオン性基の既知の触媒活性はたとえばポリイソシアヌレートへの三量化によりイソシアネート基の重合をもたらす、或いは - ナイロン構造を形成して一般に数日間以内に生成物のゲル化をもたらす。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、従来技術によるコンディショナの欠点を持たないコンクリートの作業および使用特性を向上させるための新規なイソシアネート官能性コンディショナを提供することにある。これら新規なコンディショナは貯蔵安定性であると共に有機溶剤を含まず、特殊な混合装置の必要なしに水性系に容易に攪拌混入でき、しかも最小可能な粒子寸法および最大安定性を有する分散物を与える。

イソシアネート/水の反応はこれら分散物にてできるだけゆっくり進行させて、コンクリート組成物が作業可能に留まる時間を充分にするよう確保すべきである。

この課題は、無機結合剤のためのコンディショナとして公知である水分散性ポリイソシアネートを使用することにより解決することができる。以下一層詳細に説明する本発明は、非イオン性基により親水性にされた極めて少量の水分散性ポリイソシアネートを慣用のコンクリートもしくはモルタル組成物に添加すれば、たとえば圧縮性、引張強さおよび弾力性のような機械的性質にて相当な改善をもたらすという驚異的観察に基づいている。 CO_2 がイソシアネート-水の反応に際しコンクリート組成物内に生ずると共に、その結果として内発的炭酸化が生ずると言う事実にも係わらず、強度および耐性の各性質に対するマイナス作用が認められないことは特に驚異的である。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、混合操作の前またはその間のいずれかにモルタル/コンクリート組成物中に水分散性ポリイソシアネートを混入することによるモルタル/コンクリート組成物の製造方法に関するものであり、前記水分散性ポリイソシアネートは(a) 1.8 ~ 4.0の平均イソシアネート官能価を有し、

(b) 4.0 ~ 25.0重量%の脂肪族および/または脂環式結合したイソシアネート基(NCO ; 分子量 = 42として計算)を含有し、

(c) ポリエーテル鎖内に存在する5 ~ 80重量%の酸化エチレン単位($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; 分子量 = 44として計算)を含有し、ここで

(d) ポリエーテル鎖は平均して5 ~ 50個の酸化エチレン単位を含有することを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明により使用されるコンクリートコンディショナは公知の水分散性ポリイソシアネートであって、脂肪族および/または脂環式結合したイソシアネート基を有すると共に非イオン性基を含有するポリエーテルアルコールにより親水性にされる。

【0009】

水分散性ポリイソシアネートを作成するための出発化合物は、140 ~ 400の分子量を有すると共に脂肪族および/または脂環式結合したイソシアネート基を有し、ホスゲン化

10

20

30

40

50

により或いはホスゲンフリー法により、たとえば対応ウレタンの分解により作成しうるジイソシアネートから選択される。その例は1, 4 - ブタンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、1, 5 - ジイソシアナト - 2, 2 - ジメチルペンタン、2, 2, 4 - もしくは2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、1, 10 - ジイソシアナトデカン、1, 3 - および1, 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート、IPDI)、4, 4 - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、1, 3 - ジイソシアナト - 2 (4) - メチルシクロヘキサンおよびその混合物を包含する。前記ジイソシアネートを改変してウレトジオン基、イソシアヌレート基、ウレタン基、アロファネート基、イミノオキサジアジンジオン基および/またはオキサジアジントリオン基を混入することにより作成された、たとえばDE - A 1, 670, 666号、DE - A 3, 700, 209号およびDE - A 3, 900, 053号またはEP - A 336, 205号およびEP - A 339, 396号に記載されたポリイソシアネートも適している。

【0010】

好適出発化合物はHDI、IPDI、4, 4 - ジイソシアナト - ジシクロヘキシルメタン、その混合物およびこれらジイソシアネートから作成されるポリイソシアネート誘導体である。

【0011】

水分酸性ポリイソシアネートを作成するのに適する親水性ポリエーテルアルコールは1分子当たり平均して5 ~ 50個の酸化エチレン単位を有する一価もしくは多価ポリアルキレンオキサイドポリエーテルアルコールであって、適する出発分子のアルコキシ化により公知方法で作成される。適する出発分子は32 ~ 300の分子量を有する一価もしくは多価アルコールを包含する。その例はメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、sec - ブタノール、異性体ペンタノール、ヘキサノール、オクタノールおよびノナノール、n - デカノール、n - ドデカノール、n - テトラデカノール、n - ヘキサデカノール、n - オクタデカノール、シクロヘキサノール、異性体メチルシクロヘキサノール、ヒドロキシメチルシクロヘキサン、3 - メチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン、1, 2 - エタンジオール、1, 2 - および1, 3 - プロパンジオール、異性体ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘブタンジオールおよびオクタンジオール、1, 2 - および1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、4, 4 - (1 - メチルエチリデン) - ビスシクロヘキサノール、1, 2, 3 - プロパントリオール、1, 1, 1 - トリメチロールエタン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、2, 2 - ビス(ヒドロキシメチル) - 1, 3 - プロパンジオールおよび1, 3, 5 - トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレートを含む。

【0012】

アルコキシ化反応には酸化エチレンおよび酸化プロピレンが好適な酸化アルキレンであって、任意の順序で或いは混合物としてアルコキシ化反応に用いることができる。ポリエーテルアルコールの例は純粋なポリエチレンオキサイドポリエーテルアルコールもしくはポリアルキレンオキサイドポリエーテルのいずれかであって、酸化アルキレン単位は少なくとも70モル%、好ましくは少なくとも80モル%の酸化エチレン単位を含有する。好適なポリアルキレンオキサイドポリエーテルアルコールは、出発分子として32 ~ 150の分子量を有するモノアルコールにより作成されたものである。平均して5 ~ 50個、特に好ましくは5 ~ 25個の酸化エチレン単位を有する純粋なポリエチレングリコールモノメチルエーテルアルコールがより好適である。

本発明によりコンクリートコンディショナとして用いられる水分散性ポリイソシアネートの作成は公知であって、EP - A 206, 059号、EP - A 540, 985号もしくはUS - P 5, 200, 489号(参考のためここに引用する)に記載された方法にしたがい脂肪族および/または脂環式結合したイソシアネート基を有するポリイソシアネ

10

20

30

40

50

ートを上記親水性の一官能性ポリエーテルアルコールと反応させて行うことができる。

【0013】

一官能性ポリエーテルアルコールを簡単なジイソシアネートと反応させた後に、得られたポリエーテルウレタンを脂肪族および/または脂環式ポリイソシアネートと混合して作成しうるEP-A 486, 881号に記載された非水性ポリイソシアネート組成物もコンクリートコンディショナとして適している。

アロファネート基および必要に応じイソシアヌレート基および/またはウレトジオン基を有する水分散性ポリイソシアネートも適している。これらポリイソシアネートは、たとえばEP-A 524, 500号、EP-A 566, 037号、EP-A 682, 012号もしくはUS-P 5, 086, 175号(参考のためここに引用する)にしたがい、モノマー脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートをポリエーテルアルコールと5:1~50:1のNCO/OH当量比にてアロファネート基の形成を促進すると共に必要に応じイソシアネート基の三量化および/または二量化を促進する化合物の存在下に反応させ、次いで残留含有量が0.5重量%未満になるまで未反応ジイソシアネートモノマーを分離することにより得ることができる。

US-P 5, 373, 050号(参考のためここに引用する)またはJP 95/113, 005号に記載され、親水性ポリエチレンオキサイドポリエーテルの他に、たとえば脂肪族アルコールもしくはヒドロキシ官能性脂肪酸エステルのような疎水性成分をも含有する水分散性ポリイソシアネートも、コンクリートコンディショナとして本発明により使用することができる。

【0014】

上記に挙げ、専ら脂肪族および/または脂環式結合したイソシアネート基を有する水分散性ポリイソシアネートの他に、芳香族結合したイソシアネート基をも好ましくは遊離イソシアネート基の全量に対し不足量にて含有する水分散性ポリイソシアネートも使用しうるが、ただしこれら芳香族ポリイソシアネートは上記(a)~(d)に特定した条件を満たすものとする。この種の混合脂肪族/芳香族ポリイソシアネートも公知であって、たとえばEP-A 680, 983号にしたがいポリエチレンオキサイドポリエーテルをHDI系ポリイソシアネートおよび2, 4(6)-ジイソシアナトトルエン(トルイレンジイソシアネート、TDI)に基づくポリイソシアネートの混合物と反応させて作成することができる。

【0015】

その作成につき選択した方法とは無関係に、1.8~4.0(好ましくは1.8~3.5)の平均イソシアネート官能価を有すると共に4.0~25.0重量%の脂肪族および/または脂環式結合したイソシアネート基とポリエーテル鎖内に5~80重量%の酸化エチレン単位とを有し、ポリエーテル鎖が平均して5~50個、好ましくは5~25個の酸化エチレン単位を有する水分散性ポリイソシアネートを、モルタル組成物もしくはコンクリートの製造に際し無機結合剤のためのコンディショナとして使用する。より好ましくはポリイソシアネートは6.0~21.5重量%の脂肪族結合したイソシアネート基とポリエーテル鎖内に5~75重量%の酸化エチレン単位とを有し、或いはこれらは4.0~13.0重量%の脂環式結合したイソシアネート基とポリエーテル鎖内で結合した10~70重量%の酸化エチレン単位とを含有する。

【0016】

特に好適なコンクリートコンディショナは、実質的にイソシアヌレート基を有すると共に必要に応じウレトジオン基および/またはアロファネート基を有して19~24重量%のイソシアネート含有量と0.5重量%未満の遊離HDIモノマー含有量とを有するHDI系ポリイソシアネートを、平均して5~25個の酸化エチレン単位を有するポリエチレングリコールモノメチルエーテルと反応させて作成される水分散性ポリイソシアネート、或いはHDIもしくは4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンをこれらポリエーテルと6:1~50:1のNCO/OH当量比にてアロファネート基の生成および必要に応じイソシアネート基の三量化および/または二量化を促進する化合物の存在下に反応さ

10

20

30

40

50

せた後に残留含有量が 0.5 重量%未満になるまで未反応ジイソシアネートモノマーを分離して作成される水分散性ポリイソシアネートのいずれかである。

本発明によれば、水分散性ポリイソシアネートは任意のコンクリートもしくはモルタル組成物に添加されて、作業および使用特性を向上させる。コンクリートを無機結合剤と骨材と水と必要に応じ他のコンディショナおよび添加剤とから製造することは公知である〔たとえばウルマンス・エンチクロペディー・デル・テクニッシェン・ヘミー、第4版、第8巻、フェアラク・ヘミー、ワインハイム、第314～326頁参照〕。

【0017】

「無機結合剤」という用語は一般に、水を吸収した後に物理的および/または化学的過程の結果として石のように充分硬化する鉱物物質を意味する。その例はポルトランドセメント、ポルトランド金属セメント、ポルトランドフライアッシュセメント、ポルトランドライムストーンセメント、ポルトランドフライアッシュ金属セメント、ブラストファーンセメント、特殊セメント（たとえば高硫酸耐性、低い水和熱または低アルカリ含有量をするセメント）、合成無水物、ギブスもしくはクイックライムを包含する。

特に天然もしくは合成の緻密もしくは多孔質の石、たとえば砂、砂利、破碎石、チップング、破碎岩石微細骨材、発泡溶岩、破碎クインカ、グラナイト、バサルト、軽石、粘土、粘土シェール、シェール、フライアッシュもしくはバーミキュライト、並びに個々の場合には金属もしくは有機骨材も骨材として使用することができる。

新鮮または硬化したコンクリートの性質に所望通りに影響を与えるよう添加しうる他のコンディショナおよび添加剤も必要に応じコンクリート製造に使用することができる。「コンクリートコンディショナ」という用語は、5重量%もしくはそれ以下の量にてコンクリートに添加される物質を意味し、したがって容量の点では無意味である。その例はコンクリート流動化剤、空気連行剤、コンクリート防水剤、硬化抑制剤もしくは促進剤、および予備応力コンクリートにつき使用される注入助剤を包含する。

【0018】

「コンクリート添加剤」は、コンディショナよりもずっと多量にコンクリートに添加される。これら「コンクリート添加剤」の例は特に、たとえば岩石粉末、フライアッシュ、ブラストファーンスラグもしくはトラスのような鉱物物質を包含すると共に、プラスチックまたは顔料/セメント着色料をも包含する。

本発明によれば、水分散性ポリイソシアネートはモルタルもしくはコンクリート組成物に、結合剤の重量に対し10重量%まで、好ましくは0.5～5重量%の量にて添加される。これらは混合操作の前もしくはその間の任意の時点にてそのまま或いは混合水の全部もしくは1部におけるポリイソシアネートの水性分散物として添加することができる。

【0019】

水分散性ポリイソシアネートは一般に溶剤フリー型で用いられる。しかしながら、これらは必要に応じ大して好ましくはないが、イソシアネート基に対し不活性である適する溶剤における溶液として添加することもできる。適する溶剤の例は酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートもしくはエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、1-メトキシプロピル-2-アセテート、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、トルエンおよびその混合物を包含する。ポリエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート、M-メチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、並びにこれらおよび/または前記溶剤の混合物を包含する。

【0020】

優秀な乳化性に基づき水分散性ポリイソシアネートは、たとえば高速攪拌機のような特殊な混合装置なしに、極めて微細かつ完全均質にコンクリートもしくはモルタル組成物中に攪拌混入することもできる。極く少量の添加でさえ、結合剤混合物の作業もしくは使用特性の相当な向上をもたらす。新鮮モルタル組成物に対する顕著な流動性向上作用の結果として、水/セメント比(w/c)は比較的未変更の試料におけるよりも本発明により改変

10

20

30

40

50

されたモルタルにて顕著に低い。充分硬化したポリイソシアネート改変モルタルは、より少ない混合水しか必要としないので一層高い密度を有する。これは特に、相当改善された機械的性質（たとえば向上した圧縮もしくは引張曲げ強さ、向上した凍結 - 解凍サイクル耐性および薬品浸蝕に対する耐性）にて顕著である。

水性系において、本発明によりコンディショナとして用いられる水分散性ポリイソシアネートは安定かつ微細なエマルジョンもしくは溶液を形成し、ここでイソシアネート基と水との反応は極めてゆっくり進行する。

したがって、コンクリートもしくはモルタル組成物が作業可能に留まる時間は、本発明によるポリイソシアネートの使用により制限されない。

【 0 0 2 1 】

10

脂肪族および/または脂環式結合したイソシアネート基を有する水分散性ポリイソシアネート混合物の添加により製造されるコンクリートもしくはモルタル組成物は、慣用の建材が現在使用されている全ての建築工学の分野で使用することができる。これらは高機械強度および化学耐性を要求する用途、たとえば建築および民間工学での用途、床カバリング、道路建設または非浸透性工業表面につき特に適している。

【 0 0 2 2 】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明し、%は特記しない限り全て重量による。

出発化合物の作成

水分散性ポリイソシアネート混合物 (Z 1)

20

メタノールで開始されると共に 3 5 0 の数平均分子量を有する 2 5 重量部の一官能性ポリエチレンオキササイドポリエーテルを室温にて攪拌しながら、イソシアヌレート基を有すると共に 2 1 . 5 % の N C O 含有量と約 3 . 8 の平均 N C O 官能価と 2 3 にて 3 0 0 0 m P a . s の粘度と 0 . 1 % H D I モノマーの遊離モノマー含有量とを有する 7 5 重量部の H D I 系ポリイソシアネートに添加し、次いで 1 0 0 まで 3 時間加熱した。室温まで冷却した後、実質的に無色透明のポリイソシアネートが得られ、これは次の性質を有した：

N C O 含有量：	1 3 . 1 %
H D I モノマー：	0 . 0 7 %
粘度 (2 3)：	3 4 0 0 m P a . s
酸化エチレン単位含有量 (計算)：	2 2 . 7 %
N C O 官能価 (計算)：	約 3 . 1

30

【 0 0 2 3 】

水分散性ポリイソシアネート (Z 2)

3 5 0 の数平均分子量を有すると共にメタノールで開始された 0 . 6 重量部の一官能性ポリエチレンオキササイドポリエーテルにおける 0 . 2 重量部のオクタン酸錫 (I I) の新たに作成された触媒溶液を室温にて攪拌しながら 7 0 重量部の H D I に添加し、次いで 8 5 ~ 9 0 まで加熱した。この温度にて、さらに 2 9 . 4 重量部の同じポリエーテルを次いで滴下した。混合物の温度は発熱反応の開始により 1 1 0 まで上昇した。添加を完了した後、攪拌を約 3 0 分間にわたり 9 0 ~ 9 5 にて 2 7 . 8 % の N C O 含有量に達するまで継続した。反応を 0 . 1 重量部の燐酸ジブチルの添加より停止させ、未反応 H D I モノマーを薄膜蒸発器にて 1 3 0 の温度および 0 . 1 ミリバールの圧力で分離した。実質的に無色透明のアロファネート基含有ポリイソシアネートが得られ、これは次の性質を有した：

40

N C O 含有量：	1 0 . 4 %
H D I モノマー：	0 . 2 %
粘度 (2 3)：	2 4 0 m P a . s
酸化エチレン単位含有量 (計算)：	4 7 . 2 %
N C O 官能価 (計算)：	2 . 0

【 0 0 2 4 】

水分散性ポリイソシアネート (Z 3)

50

350の数平均分子量を有すると共にメタノールで開始された0.3重量部の一官能性ポリエチレンオキサイドポリエーテルにおける0.1重量部のアセチルアセトン酸亜鉛の新たに作成された触媒溶液を室温にて攪拌しながら80重量部の4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンに添加し、次いで90~95℃まで加熱した。次いで、さらに19.7重量部のポリエーテルを滴下した。混合物の温度は発熱反応の開始により約105℃まで上昇した。添加を完了した後、攪拌を100℃にて2~3時間にわたり20.8%のNCO含有量に達するまで継続した。反応を0.1重量部の塩化イソフタロイルの添加により停止させ、未反応ジイソシアネートモノマーを薄膜蒸発器にて170℃の温度および0.1ミリバールの圧力で分離した。淡黄色の透明なアロファネート基含有ポリイソシアネートが得られ、これは次の性質を有した：

NCO含有量：7.6%
 4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンモノマー：0.3%
 粘度(23℃)：8200mPa・s
 酸化エチレン単位含有量(計算)：41.5%
 NCO官能価(計算)：2.0

【0025】

水分散性ポリイソシアネート(Z4)

3重量部のn-ブタノールを50℃の温度にて、ウレトジオン基とイソシアヌレート基とを有すると共に21.8%のNCO含有量と約2.5の平均NCO官能価と23℃にて170mPa・sの粘度と0.2%のHDIモノマーのモノマー含有量とを有する52重量部のHDI系ポリイソシアネートおよび23重量部の2,4'-ジイソシアナトトルエン(TDI)から作成された混合物に添加し、次いでNCO含有量が26.1%に低下するまで攪拌した。生成物を40℃まで冷却し、0.075重量部の三量化触媒(フェノールジメチルアミンに基づくマンニッヒ塩基、酢酸ブチル中40%)を添加し、混合物をこの温度にさらに72時間にわたりNCO含有量が18.5%になるまで維持した。三量化を0.05重量部のp-トルエンスルホン酸メチルエステルの添加により停止させた。メタノールで開始されると共に550の数平均分子量を有する22重量部の一官能性ポリエチレンオキサイドポリエーテルを得られたポリエステルに攪拌しながら50℃にて12.7%のNCO含有量に達するまで添加した。室温まで冷却した後、実質的に無色透明なポリイソシアネートが得られ、これは次の性質を有した：

NCO含有量：12.7%
 脂肪族結合したNCO含有量(計算)：7.1%最小
 芳香族結合したNCO含有量(計算)：5.6%最大
 粘度(23℃)：8000mPa・s
 TDIモノマー：0.08%
 HDIモノマー：<0.03%
 酸化エチレン単位含有量(計算)：20.7%
 NCO官能価(計算)：約2.3

【0026】

ポリイソシアネートエマルジョンの作成

100重量部の水を、それぞれの場合、ビーカー内の10重量部のポリイソシアネート(Z1)~(Z4)に手動攪拌しながら2分間かけて添加した。ポリイソシアネート(Z1)および(Z4)の場合、極めて微細な青色エマルジョンが生成し、またポリイソシアネート(Z2)および(Z3)の場合は実質的に透明な溶液が生成した。23℃にて180分間静置した後、全てのエマルジョンおよび溶液はまだ安定であった。いずれの場合も沈澱、底部沈降物またはCO₂発生は観察されなかった。

比較目的でEP-A 181 261号の例1にしたがい、5重量部の水を攪拌ビーカー内で、65%の2,4'-および35%の4,4'-MDIを含有すると共に32.0%のNCO含有量と23℃にて30mPa・sの粘度とを有する20重量部の液体蒸留ジブ

10

20

30

40

50

エニルメタンジイソシアネート（MDI）に添加した。この混合物を高速攪拌機により 2000rpm にて予備混合して乳褐色エマルジョンを生成させた。次いで 97.5 重量部の水を前記油中水型エマルジョンの半分（12.5 重量部）に第 2 ビーカー内で手動攪拌しながら 2 分間かけて上記したように添加した。均質エマルジョンは得られなかった。寧ろ、相分離が水の添加直後に生じた。15 分間静置させた後、MDI - 水の混合物は CO₂ 発生に基づき両ビーカー内で顕著な発泡を示した。

【0027】

実施例 1 ~ 4 : ポリイソシアネート改変モルタル組成物の製造

DIN EN 196 第 1 部にしたが新鮮かつ硬化したモルタル試料を、結合剤としての慣用の市販ポルトランドセメント（DIN 1164 - CEM I 42.5 R）と骨材としての CEN 標準砂（DIN EN 196）とから作成した。この目的で結合剤と混合水とを混合トラフに充填し、低攪拌速度にて 30 秒間にわたり予備混合した（レベル 1）。次いで骨材を同じ攪拌速度にて 30 秒間以内に添加し、次いで高攪拌速度（レベル 2）にてさらに 30 秒間にわたり混合した。90 秒間静置した後、モルタルをレベル 2 にてさらに 60 秒間にわたり攪拌した。コンディショナとして用いた水分散性ポリイソシアネート（Z1）~（Z4）を、それぞれの場合、混合物の結合剤含有量に対し 2 % の量にて混合水に添加し、12,000rpm にてバーミキサにより 20 秒間分散させた。水の添加量を変化させることにより、モルタルを 170 ± 5 mm のスランプまで均一に調整した。

得られた新鮮モルタル組成物の水 / セメント比（w / c）、空気含有量および見掛け密度を測定した。その数値を表 1 に示す。比較目的で、未改変モルタルを同様に作成した。

【0028】

【表 1】

表 1 : 新鮮モルタルの W / c 比、空気含有量および見掛け密度

例	コンディショナ	W / c	空気の含有量 [容量%]	新鮮モルタルの見掛け密度 [kg / dm ³]
比較	—	0.47	5.3	2.25
1	Z 1)	0.35	5.8	2.24
2	Z 2)	0.41	7.1	2.21
3	Z 3)	0.33	5.2	2.33
4	Z 4)	0.36	7.5	2.25

【0029】

w / c 比の比較は、新鮮モルタル組成物に対する水分散性ポリイソシアネートの流動性向上作用を示す。

【 0 0 3 0 】

7日間および28日間にわたり水和した後のポリイソシアネート改変モルタルにおける引張曲げ強さおよび圧縮強さ、並びに動的弾性率（E弾性率）を測定して、硬化モルタルの諸性質を特性化した。D I N E N 1 9 6 第1部にしたがいプリズム40×40×160mmを試験試料として作成した。添加したポリイソシアネートの種類に応じ、試験試料を硬化の後、すなわち製造してから1～3日後に離型させた。次いで標準プリズムを製造後の7日目まで20℃にて水中に貯蔵し、その後これらを23℃/相対大気湿度50%の調節雰囲気（D I N 5 0 0 1 4）にて試験が終了するまで貯蔵した。

表2は、対応する未改変試料と比較した改変モルタルの硬化モルタル特性を示す。本発明により作成された全てのモルタル（例1～4）は、未改変試料よりも顕著に高い強度を有した。測定された数値の幾つかは比較試料よりも相当高かった。

10

【 0 0 3 1 】

【表2】

表 2 : 7 日間および 28 日間の水和の後ににおける曲げ引張強さおよび圧縮強さ、並びに動的 E 弾性率

例	コンディシ ヨナ	〔d〕 後 の剥離性	曲げ引張強さ 〔N/mm ² 〕 ^{a)}		圧縮強さ 〔N/mm ² 〕 ^{a)}		動的 E 弾性率 〔N/mm ² 〕 ^{a)}	
			7 d	28 d	7 d	28 d	7 d	28 d
比較	—	1	7.60 (100%)	9.55 (100%)	48.6 (100%)	61.5 (100%)	40150 (100%)	4437700 (100%)
1	Z1)	3	10.44 (137%)	13.33 (140%)	80.6 (166%)	101.6 (165%)	50050 (125%)	52050 (138%)
2	Z2)	3	9.68 (127%)	10.39 (109%)	61.8 (125%)	85.3 (139%)	43100 (107%)	45150 (120%)
3	Z3)	1	10.64 (140%)	14.55 (152%)	78.4 (161%)	98.3 (160%)	50950 (127%)	49950 (132%)
4	Z4)	1	7.75 (102%)	9.93 (104%)	61.7 (127%)	81.8 (133%)	49350 (123%)	49000 (130%)

a) 全ての場合、%は比較モルタルの数値を示す。

【 0 0 3 2 】

以上、本発明を例示の目的で詳細に説明したが、この詳細は単に例示の目的に過ぎず、本発明の思想および範囲を逸脱することなく多くの改変をなしうることが当業者には了解されよう。

フロントページの続き

- (72)発明者 マルティン・ブラーム
ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 3 レーフェルクーゼン、カール・ルムプフ・シュトラッセ 7
7
- (72)発明者 ヤン・マツアネク
ドイツ連邦共和国デー 5 1 0 6 1 ケルン、ハーフェルカムプ 2
- (72)発明者 ヘルマン・コーベル
ドイツ連邦共和国デー 5 1 4 6 7 ベルギツシュ・グラツドバツハ、ウンターシャイデル・ヴエ
ーク 3 4
- (72)発明者 マンフレッド・シエーンフェルダー
ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 8 1 レーフェルクーゼン、ヘーヘンシュトラッセ 1 2 6
- (72)発明者 デイェトベルト・クネフェル
ドイツ連邦共和国デー 5 7 0 7 4 ジーゲン、アム・シーフェルベルク 8
- (72)発明者 カール・ゲオルグ・ベツガー
ドイツ連邦共和国デー 5 7 0 7 8 ジーゲン、ギンステルヴエーク 8
- (72)発明者 アンケ・ラインシュミット
ドイツ連邦共和国デー 5 7 2 2 3 クロイツタール、マルブルゲルシュトラッセ 4 6

審査官 永田 史泰

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

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C04B7/00-32/02