

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6501724号
(P6501724)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int. Cl.	F I	
CO4B 41/63 (2006.01)	CO4B 41/63	
CO4B 26/02 (2006.01)	CO4B 26/02	A
CO4B 26/20 (2006.01)	CO4B 26/20	
CO4B 14/10 (2006.01)	CO4B 14/10	Z
CO4B 22/14 (2006.01)	CO4B 22/14	A
請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-74285 (P2016-74285)
 (22) 出願日 平成28年4月1日(2016.4.1)
 (65) 公開番号 特開2017-186182 (P2017-186182A)
 (43) 公開日 平成29年10月12日(2017.10.12)
 審査請求日 平成30年5月31日(2018.5.31)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (73) 特許権者 505413255
 阪神高速道路株式会社
 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
 (73) 特許権者 508061549
 阪神高速技術株式会社
 大阪府大阪市西区西本町1丁目4番1号
 (74) 代理人 100138896
 弁理士 森川 淳
 (72) 発明者 武久 敢
 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式
 会社 総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンクリート構造体用充填材のための分散液、コンクリート構造体用充填材の製造方法、及びコンクリート構造体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水溶性有機モノマーの重合体及び水膨潤性粘土鉱物により形成された三次元網目構造を有する高分子ヒドロゲル(A)を形成するために使用される分散液であって、

前記分散液中の1～50質量%の含有量の水溶性有機モノマー、前記分散液中の1～20質量%の含有量の水膨潤性粘土鉱物、重合開始剤、及び水を必須原料とするものであることを特徴とするコンクリート構造体用充填材のための分散液。

【請求項2】

請求項1に記載のコンクリート構造体用充填材のための分散液において、

前記重合開始剤の含有量が、前記分散液中の0.1～10質量%であることを特徴とするコンクリート構造体用充填材のための分散液。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の分散液をコンクリート構造体の間隙に注入し、間隙内で前記高分子ヒドロゲル(A)を生成させることを特徴とするコンクリート構造体用充填材の製造方法。

【請求項4】

請求項1又は2に記載の分散液をコンクリート構造体の間隙に注入し、間隙内で前記高分子ヒドロゲル(A)を生成させて製造されたコンクリート構造体用充填材により、コンクリート構造物の間隙が充填されたコンクリート構造体を得ることを特徴とするコンクリート構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、湿潤面付着性等の各種物性に優れるコンクリート構造体用充填材、コンクリート構造体、及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、コンクリート構造物継目やひび割れに対し、各種の充填材が提案されてきた。しかしながら、複雑形状部や湿潤面では付着自体が難しく、また、構造物の季節変動による伸縮に追従できず、剥離、脆性破壊が生じる問題があった。

10

【0003】

これらの問題に対し、長期間止水機能を維持し、かつ安価な止水材として、ベントナイト、熱可塑性樹脂、可塑剤、吸水性樹脂を主原料として配合して成形した止水材が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、この止水材は湿潤面での付着性が不十分であることから、接着剤を必要とする問題や、複雑形状部への使用には不適である問題があった。

【0004】

そこで、作業性に優れ、複雑形状や湿潤面においても優れた付着性を発揮し得る充填材が求められていた。

20

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開2006-57275号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明が解決しようとする課題は、作業性に優れ、難燃性であり、湿潤面付着性、伸縮追従性等の各種物性に優れるコンクリート構造体用充填材、その充填材により間隙を充填されたコンクリート構造体、及びそれらの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0007】

本発明者等は、特定の高分子ヒドロゲルを含有するコンクリート構造体用充填材が、作業性に優れ、難燃性であり、湿潤面付着性、伸縮追従性等の各種物性に優れることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は、水溶性有機モノマーの重合体及び水膨潤性粘土鉱物により形成された三次元網目構造を有する高分子ヒドロゲル(A)を含有することを特徴とするコンクリート構造体用充填材を提供するものである。

【発明の効果】**【0009】**

40

本発明のコンクリート構造体用充填材は、作業性に優れ、難燃性であり、コンクリート湿潤面への付着性、伸縮追従性等の各種物性に優れることから、トンネル、道路、橋梁、軌道、ビル、護岸、上下水道等のコンクリート構造物の充填材として、また、それらの補修材として用いることができる。

【発明を実施するための形態】**【0010】**

本発明のコンクリート構造体用充填材は、水溶性有機モノマーの重合体及び水膨潤性粘土鉱物により形成された三次元網目構造を有する高分子ヒドロゲル(A)を含有するものである。

【0011】

50

前記高分子ヒドロゲル(A)の製造方法としては、簡便に三次元網目構造を有する高分子ヒドロゲルが得られることから、水溶性有機モノマーと、水膨潤性粘土鉱物と、重合開始剤と、水とを含む分散液(a)中で、水溶性有機モノマーを重合させる方法が好ましい。得られた水溶性有機モノマーの重合体は水膨潤性粘土鉱物とともに三次元網目構造を形成し、前記高分子ヒドロゲル(A)の構成要素となる。

【0012】

前記水溶性有機モノマーとしては、特に制限されないが、(メタ)アクリルアミド基を有するモノマー、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するモノマー、ヒドロキシル基を有するアクリルモノマー等が挙げられる。

【0013】

前記(メタ)アクリルアミド基を有するモノマーとしては、例えば、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-シクロプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0014】

前記(メタ)アクリロイルオキシ基を有するモノマーとしては、例えば、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシメチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート等が挙げられる。

【0015】

前記ヒドロキシル基を有するアクリルモノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0016】

これらの中でも、溶解性及び得られる高分子ヒドロゲルの物性の観点から、(メタ)アクリルアミド基を有するモノマーを用いることが好ましく、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリンを用いることがより好ましく、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリンを用いることがさらに好ましく、重合が進行しやすい観点から、N,N-ジメチルアクリルアミドが特に好ましい。

【0017】

なお、上述の水溶性有機モノマーは単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0018】

前記分散液(a)中の水溶性有機モノマーの含有量は、1~50質量%であることが好ましく、5~30質量%であることがより好ましい。水溶性有機モノマーの含有量が1質量%以上であると、力学物性に優れるヒドロゲルを得ることができることから好ましい。一方、水溶性有機モノマーの含有量が50質量%以下であると、分散液の調製が容易にできることから好ましい。

【0019】

前記水膨潤性粘土鉱物は、上記水溶性有機モノマーの重合体とともに三次元網目構造を形成し、高分子ヒドロゲルの構成要素となる。

【0020】

水膨潤性粘土鉱物としては、特に制限されないが、水膨潤性スメクタイト、水膨潤性雲母等が挙げられる。

【0021】

10

20

30

40

50

前記水膨潤性スメクタイトとしては、例えば、水膨潤性ヘクトライト、水膨潤性モンモリロナイト、水膨潤性サポナイト等が挙げられる。

【0022】

前記水膨潤性雲母としては、例えば、水膨潤性合成雲母等が挙げられる。

【0023】

これらの中でも、分散液の安定性の観点から、水膨潤性ヘクトライト、水膨潤性モンモリロナイトを用いることが好ましく、水膨潤性ヘクトライトを用いることがより好ましい。

【0024】

前記水膨潤性粘土鉱物は、天然由来のもの、合成されたもの、および表面を修飾されたものを用いることもできる。表面を修飾された水膨潤性粘土鉱物としては、例えば、ピロリン酸添加合成ヘクトライト、フッ素変性合成ヘクトライト等が挙げられる。

【0025】

なお、上述の水膨潤性粘土鉱物は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0026】

前記分散液(a)中の水膨潤性粘土鉱物の含有量は、1~20質量%であることが好ましく、2~10質量%であることがより好ましい。水膨潤性粘土鉱物の含有量が1質量%以上であると、力学物性に優れるヒドロゲルを合成できることから好ましい。一方、水膨潤性粘土鉱物の含有量が20質量%以下であると、分散液の調製が容易にできることから好ましい。

【0027】

前記重合開始剤としては、特に制限されないが、水溶性の過酸化物、水溶性のアゾ化合物等が挙げられる。

【0028】

前記水溶性の過酸化物としては、例えば、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、t-ブチルヒドロペルオキシド等が挙げられる。

【0029】

前記水溶性のアゾ化合物としては、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)2塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)等が挙げられる。

【0030】

これらの中でも、水膨潤性粘土鉱物との相互作用の観点から、水溶性の過酸化物を用いることが好ましく、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウムを用いることがより好ましく、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウムを用いることがさらに好ましい。

【0031】

なお、上述の重合開始剤は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0032】

前記分散液(a)中の前記水溶性有機モノマーに対する前記重合開始剤のモル比(重合開始剤/水溶性有機モノマー)は、好ましくは0.01以上であり、より好ましくは0.02~0.1であり、さらに好ましくは0.04~0.1である。

【0033】

前記分散液(a)中の重合開始剤の含有量は、0.1~10質量%であることが好ましく、0.2~10質量%であることがより好ましい。重合開始剤の含有量が0.1質量%以上であると、空気雰囲気下でも有機モノマーの重合が可能となることから好ましい。一方、重合開始剤の含有量が10質量%以下であると、分散液が重合前に凝集せずに使用することができて、取扱性が向上することから好ましい。

【0034】

前記分散液(a)は、水溶性有機モノマー、水膨潤性粘土鉱物、重合開始剤、及び水を

含有するが、必要に応じて、有機溶媒、触媒、有機架橋剤、防腐剤、増粘剤等をさらに含んでいてもよい。

【0035】

前記有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール等のアルコール化合物；エチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル化合物；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物などが挙げられる。

【0036】

これらの中でも、水膨潤性粘土鉱物の分散性の観点から、アルコール化合物を用いることが好ましく、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールを用いることがより好ましく、メタノール、エタノールを用いることがさらに好ましい。

【0037】

なお、これらの有機溶媒は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0038】

前記触媒は、水溶性有機モノマーを重合する際に、重合速度を増大させる機能を有する。

【0039】

前記触媒としては、特に制限されないが、3級アミン化合物、チオ硫酸塩、アスコルビン酸類等が挙げられる。

【0040】

前記3級アミン化合物としては、例えば、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、3-ジメチルアミノプロピオニトリル等が挙げられる。

【0041】

前記チオ硫酸塩としては、例えば、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム等が挙げられる。

【0042】

前記アスコルビン酸類としては、例えば、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0043】

これらの中でも、分散液の安定性の観点から、3級アミン化合物を用いることが好ましく、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンを用いることがより好ましい。

【0044】

なお、上述の触媒は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0045】

触媒を用いる場合における前記分散液(a)中の触媒の含有量は、0.01~1質量%であることが好ましく、0.05~0.5質量%であることがより好ましい。触媒の含有量が0.01質量%以上であると、得られるヒドロゲルの有機モノマーの合成を効率よく促進できることから好ましい。一方、触媒の含有量が1質量%以下であると、分散液が重合前に凝集せずに使用することができて、取扱性が向上することから好ましい。

【0046】

前記分散液(a)の調製方法としては、例えば、水溶性有機モノマー、水膨潤性粘土鉱物、重合開始剤、水等を一括で混合する方法；水溶性有機モノマーを含有する分散液(a1)と重合開始剤を含有する溶液(a2)とを別の分散液又は溶液として調製し、使用直前に混合する多液混合方法等が挙げられるが、分散性、保存安定性、粘度制御等の観点から、多液混合方法が好ましい。

【0047】

前記水溶性有機モノマーを含有する分散液(a1)としては、例えば、水溶性有機モノマー及び水膨潤性粘土鉱物を混合した分散液等が挙げられる。

【0048】

10

20

30

40

50

前記重合開始剤を含有する溶液（a 2）としては、例えば、重合開始剤と水とを混合した水溶液等が挙げられる。

【0049】

前記高分子ヒドロゲルは、前記分散液（a）中で、水溶性有機モノマーを重合させることにより得られるが、重合方法については、特に制限されず、公知の方法によって行うことができる。具体的には、加熱や紫外線照射によるラジカル重合、レドックス反応を利用したラジカル重合等が挙げられる。

【0050】

重合温度としては、10～80であることが好ましく、20～80であることがより好ましい。重合温度が10以上であると、ラジカル反応が連鎖的に進行できることから好ましい。一方、重合温度が80以下であると、分散液中に含まれる水が沸騰せずに重合できることから好ましい。

【0051】

重合時間としては、重合開始剤や触媒の種類によって異なるが、数十秒～24時間の間で実施される。特に、加熱やレドックスを利用するラジカル重合の場合は、1～24時間であることが好ましく、5～24時間であることがより好ましい。重合時間が1時間以上であると、水膨潤性粘土鉱物と水溶性有機モノマーの重合物が三次元網目を形成できることから好ましい。一方、重合反応は24時間以内にほぼ完了するので、重合時間は24時間以下が好ましい。

【0052】

本発明のコンクリート構造体用充填材の製造方法としては、複雑形状部等にも容易に充填することができ、土木工事現場や建築工事現場等での作業性がより向上することから、前記分散液（a）をコンクリート構造物の間隙に注入し、間隙内で前記高分子ヒドロゲル（A）を生成させる方法が好ましい。

【0053】

本発明のコンクリート構造体用充填材は、コンクリートとの親和性により毛細管現象で多孔質に入り密着する。また、湿潤面では、その高い吸水性から濃度勾配を平準化するように多孔質に入り密着すると考えられる。

【0054】

本発明のコンクリート構造体用充填材は、作業性に優れ、難燃性であり、コンクリート湿潤面への付着性、伸縮追従性等の各種物性に優れることから、トンネル、道路、橋梁、軌道、ビル、護岸、上下水道等のコンクリート構造物の充填材として、また、それらの補修材として用いることができる。

【実施例】

【0055】

以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。

【0056】

（実施例1：コンクリート構造体用充填材（1）の作製及び評価）

純水100g中に、N,N-ジメチルアクリルアミド（KJケミカルズ株式会社製）10g、水膨潤性合成ヘクトライト（ビックケミー・ジャパン株式会社製、「ラポナイトXLG」）1.6gを混合攪拌して分散液（a1-1）を調製した。また純水100g中に、ペルオキソ二硫酸カリウム（以下、「KPS」と略記する。）5gを混合攪拌してKPS水溶液（a2-1）を調製した。

次いで、分散液（a1-1）とKPS水溶液（a2-1）との質量比 $[(a1-1)/(a1-2)]$ が10となるように混合し、分散液（a-1）を得た。

【0057】

[湿潤面付着性の評価]

コンクリート普通平板（JIS A 5371）60×300×300mmを水に24時間浸漬し、表面の水滴のみを拭き取った後、上記で得られた分散液（a-1）を3kg

/ m² 塗布し、23、湿度50%の環境下で1週間養生し、コンクリート構造体用充填材(1)を得た後に、25mm幅にコンクリート構造体用充填材(1)をカットし、180°の方向に充填材を引っ張った際の充填材の状態により湿潤面付着性を下記の基準に従って評価した。

○：凝集破壊もしくは下地破壊

×：層間剥離

【0058】

[伸縮追従性の評価]

上記で得られた分散液(a-1)を用いて、JIS A 1439の5.17の「耐久性試験」における目地幅の拡大・縮小を実施した。変形率±20%、繰返し回数3,650回を行い、剥離・破断を確認し、コンクリート構造体用充填材(1)について、下記の基準により伸縮追従性を評価した。

○：剥離・破断なし

×：剥離あり、もしくは破断あり

【0059】

[難燃性の評価]

上記で得られた分散液(a-1)を厚み1mmの容器に注入して、20で重合を行い、厚み1mmのシート状のコンクリート構造体用充填材(1)を得た。このコンクリート構造体用充填材(1)について、UL規格のUL94HBクラスの試験方法に準じ、30秒間接炎し、下記の基準に従い評価した。

○：燃焼しなかった

×：燃焼した

【0060】

(実施例2：コンクリート構造体用充填材(2)の製造及び評価)

純水100g中に、N,N-ジメチルアクリルアミド(KJケミカルズ株式会社製)10g、水膨潤性合成ヘクトライト(ビックケミー・ジャパン株式会社製、「ラポナイトXLG」)4gを混合攪拌して分散液(a1-2)を調製した。また純水100g中に、ペルオキソ二硫酸カリウム(KPS)5gを混合攪拌してKPS水溶液((a2-2)を調製した。

次いで、分散液(a1-2)とKPS水溶液(a2-2)との質量比[(a1-2)/(a2-2)]が10となるように混合し、分散液(2)を得た。

【0061】

実施例1で用いた分散液(a-1)を分散液(a-2)に変更した以外は、実施例1と同様にコンクリート構造体用充填材(2)を製造し、各評価を行った。

【0062】

(比較例1)

実施例1で用いた分散液(a-1)を、JIS A5758を満足する2成分系シリコン系シーリング材(セメダイン株式会社製「PM700LMG」)に変更した以外は、実施例1と同様に各評価を行った。

【0063】

(比較例2)

実施例1で用いた分散液(a-1)を、加水反応型の一液発泡ウレタン(日本TACCS協会「TACCS工法 構造物止水用グレードCR-020NF」)に変更した以外は、実施例1と同様に各評価を行った。

【0064】

(比較例3)

実施例1で用いた分散液(a-1)を、JIS A6024を満足するエポキシ樹脂(コニシ株式会社製「ボンドE206」)に変更した以外は、実施例1と同様に各評価を行った。

【0065】

10

20

30

40

50

上記で得られた各評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

表1	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
充填材	コンクリート構造体用充填材(1)	コンクリート構造体用充填材(2)	シリコーン系シーリング材	加水反応型の一液発泡ウレタン	エポキシ樹脂
湿潤面付着性	○	○	×	○	○
伸縮追従性	○	○	○	×	×
難燃性	○	○	×	×	×

【 0 0 6 7 】

実施例 1 及び 2 の本発明のコンクリート構造体用充填材は、湿潤面付着性、伸縮追従性及び難燃性に優れることが確認された。

【 0 0 6 8 】

一方、比較例 1 は充填材として、2 成分系シリコーン系シーリング材を使用した例であるが、湿潤面付着性が不十分であり、難燃性に劣ることが確認された。

【 0 0 6 9 】

比較例 2 は充填材として、加水反応型の一液発泡ウレタンを使用した例であるが、伸縮追従性が不十分であり、難燃性に劣ることが確認された。

【 0 0 7 0 】

比較例 3 は充填材として、エポキシ樹脂を使用した例であるが、伸縮追従性が不十分であり、難燃性に劣ることが確認された。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 4 B 111:70 (2006.01) C 0 4 B 111:70

(72)発明者 山本 卓司
 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内

(72)発明者 松本 高志
 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内

審査官 田中 永一

(56)参考文献 特開平11-228941(JP,A)
 国際公開第99/062977(WO,A1)
 特開昭63-265884(JP,A)
 特開2010-202467(JP,A)
 特開2003-213260(JP,A)
 特開2003-342314(JP,A)
 特開昭50-148454(JP,A)
 特開2004-162026(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B	2 / 0 0	-	3 2 / 0 2
C 0 4 B	4 0 / 0 0	-	4 0 / 0 6
C 0 4 B	4 1 / 6 2	-	4 1 / 6 4
E 0 2 B	3 / 1 6		
E 0 2 B	7 / 0 2		
E 0 2 D	2 9 / 0 4 5	-	2 9 / 0 7 7
E 0 2 D	3 7 / 0 0		
E 0 4 G	2 1 / 0 2		
E 0 4 G	2 1 / 0 6	-	2 1 / 0 8
E 0 4 G	2 3 / 0 0	-	2 3 / 0 8
E 2 1 D	1 1 / 0 0	-	1 9 / 0 6
E 2 1 D	2 3 / 0 0	-	2 3 / 2 6