

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5687716号  
(P5687716)

(45) 発行日 平成27年3月18日 (2015. 3. 18)

(24) 登録日 平成27年1月30日 (2015.1.30)

(51) Int. Cl.	F 1		
<b>C O 4 B 28/12</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 4 B	28/12
<b>C O 4 B 7/34</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 4 B	7/34
<b>C O 4 B 22/06</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 4 B	22/06 A
<b>C O 4 B 22/08</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 4 B	22/08 A

請求項の数 20 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-552471 (P2012-552471)	(73) 特許権者	512208372
(86) (22) 出願日	平成23年2月10日 (2011. 2. 10)		リメコ リミテッド
(65) 公表番号	特表2013-519616 (P2013-519616A)		イギリス国 カンプリア エルエー9 4
(43) 公表日	平成25年5月30日 (2013. 5. 30)		ユービー, ケンダル ストラモンゲート
(86) 国際出願番号	PCT/GB2011/050242		イースト ブリッジ ミルズ ファースト
(87) 国際公開番号	W02011/098814		ト フロアー
(87) 国際公開日	平成23年8月18日 (2011. 8. 18)	(74) 代理人	100087398
審査請求日	平成25年9月4日 (2013. 9. 4)		弁理士 水野 勝文
(31) 優先権主張番号	1002223. 4	(74) 代理人	100067541
(32) 優先日	平成22年2月10日 (2010. 2. 10)		弁理士 岸田 正行
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100103506
			弁理士 高野 弘晋
		(74) 代理人	100160886
			弁理士 久松 洋輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水硬性石灰組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

B E T 室素多孔度測定法にて測定した場合の表面積が  $50 \sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、及び平均粒径が  $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$  であるポゾラン材料と、消石灰とを含み、前記ポゾラン材料を前記ポゾラン材料および前記消石灰の重量の合計に対して  $1 \sim 20$  重量% 含む水硬性石灰組成物。

【請求項 2】

前記ポゾラン材料又はその水和種もしくは塩の水への溶解度が  $0.2 \text{ g L}^{-1}$  未満である請求項 1 に記載の水硬性石灰組成物。

【請求項 3】

前記ポゾラン材料を  $1 \sim 2$  重量% 未満含む請求項 1 又は 2 に記載の水硬性石灰組成物。

【請求項 4】

前記ポゾラン材料を  $1 \sim 10$  重量% 未満含む請求項 1 から 3 のいずれか一つに記載の水硬性石灰組成物。

【請求項 5】

前記ポゾラン材料の表面積は、 $50 \sim 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  である請求項 1 から 4 のいずれか一つに記載の水硬性石灰組成物。

【請求項 6】

アルミニウム、鉄、リン、カリウム、及びナトリウムを含有する化合物を非含有である請求項 1 から 5 のいずれか一つに記載の水硬性石灰組成物。

## 【請求項 7】

前記ポゾラン材料は、ケイ素、チタン、又はジルコニウムの酸化物、水酸化物、塩、及び酸からなる群から選択される1つ以上の化合物を含む請求項1から6のいずれか一つに記載の水硬性石灰組成物。

## 【請求項 8】

前記ポゾラン材料は、乾燥ベースで75%を超える $MO_2$ を含み、式中、MはSi、Ti、又はZr、又はこれらの少なくとも部分的に中和された塩、又はこれらの混合物である請求項7に記載の水硬性石灰組成物。

## 【請求項 9】

前記ポゾラン材料は、ケイ酸、水酸化ケイ素、酸化ケイ素、及びケイ素を含有する塩からなる群から選択される1つ以上の化合物を含む請求項7又は8に記載の水硬性石灰組成物。

10

## 【請求項 10】

前記ポゾラン材料は、1つ以上の合成ケイ素化合物を含む請求項9に記載の水硬性石灰組成物。

## 【請求項 11】

前記ポゾラン材料は、沈殿又はゲル化により調製される1つ以上の合成ケイ素化合物を含む請求項10に記載の水硬性石灰組成物。

## 【請求項 12】

前記ポゾラン材料は、天然のケイ素含有材料を化学処理、熱処理、又はその他の物理的処理を行うことにより調製される1つ以上の合成ケイ素化合物を含む請求項10に記載の水硬性石灰組成物。

20

## 【請求項 13】

前記天然のケイ素含有材料は、石英又は粘土又はウォラストナイト又はこれらの混合物である請求項12に記載の水硬性石灰組成物。

## 【請求項 14】

前記合成ケイ素化合物は、ケイ酸、水酸化ケイ素、酸化ケイ素、及びケイ素を含有する塩からなる群から選択される請求項10から13のいずれか一つに記載の水硬性石灰組成物。

## 【請求項 15】

前記ポゾラン材料は非晶質である請求項1から14のいずれか一つに記載の水硬性石灰組成物。

30

## 【請求項 16】

前記ポゾラン材料の平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu m$ である請求項1から15のいずれか一つに記載の水硬性石灰組成物。

## 【請求項 17】

前記ポゾラン材料の平均細孔直径が、BET窒素多孔度測定法にて測定される場合、 $0.5 \times 10^{-9} m$ よりも大きい請求項1から16のいずれか一つに記載の水硬性石灰組成物。

## 【請求項 18】

硫酸カルシウムを非含有である請求項1から17のいずれか一つに記載の水硬性石灰組成物。

40

## 【請求項 19】

モルタル又はプaster配合物中での、請求項1に記載の水硬性石灰組成物の使用。

## 【請求項 20】

水硬性石灰組成物の調製方法であって、

BET窒素多孔度測定法で測定される場合の表面積が $50 \sim 800 m^2 g^{-1}$ であり、かつ粒径が $0.1 \sim 1000 \mu m$ であるポゾラン材料を提供する工程と、

前記ポゾラン材料を、i)水酸化カルシウム、又はii)水酸化カルシウムと酸化カルシウムの混合物、又はiii)スレーキング前に酸化カルシウム、又はiv)焼成前に炭

50

酸カルシウムとブレンドする工程と、を含み、

前記ブレンドする工程は、前記水硬性石灰組成物が、1～20重量%の前記ポゾラン材料を含有するように実施される方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポゾラン材料を含む水硬性石灰組成物、その調製方法、及びその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

建築業界は、モルタル組成物及びプaster組成物の調製において、機能的で経済的な骨材用無機バインダーに依存している。モルタル、レンダー（下塗り）、及びプasterは、不活性の骨材、バインダー、及びその他の機能性添加剤のブレンドである。これらは、水と混合してペーストを形成するとき使用され、煉瓦やブロック間の隙間を埋めるか、又は煉瓦やブロックを覆い、乾燥及び硬化することにより、見た目に美しく且つ機能的な充填材又は覆いを提供する。説明を容易にするため、本明細書では、「モルタル」という用語は、モルタル、レンダー、プaster、漆喰、スクリード、石灰塗料、塗料、及びこれらの俗称を含む。加えて、「煉瓦」という用語は、石材、ブロック、及び任意のその他の石工ユニットを含む。モルタルは湿った状態で塗布され、その後初期硬化及びその後の完全固化という2つのプロセスによりその場で乾燥される。硬化は、モルタルが塑性体から固体に変化する第一ポイントを意味する。固化は、硬化プロセスの二次圧密（Secondary consolidation）である。このプロセスを介して、モルタル及びプasterは強度などの長期的な機能性を獲得する。

【0003】

石灰、より具体的には酸化カルシウム、水酸化カルシウム、及びこれらの誘導体は、1000年以上の間、モルタル用バインダーとして使用されてきた。水酸化カルシウムは、天然の石灰岩（炭酸カルシウム）から製造される。石灰岩は、焼成として知られているプロセスで熱分解され、酸化カルシウム（生石灰）及びガス状二酸化炭素が得られる。その後、スレーキングとして知られているプロセスで生石灰を水と接触させ、水酸化カルシウムを得る。本明細書において、石灰の定義は、高純度の炭酸石灰岩、方解石灰岩、マグネシア石灰岩、ドロマイト堆積物、又は高マグネシウムドロマイト堆積物から上記のように製造された水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物を更に含む。この混合物は、任意の化学量論組成の炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの密接な混合物及び化合物を含み、水和状態が完全か部分的かに拘わらず、生石灰、消石灰、ドロマイト石灰、又はドロマイト石灰水和物と呼ばれる（JAG, Oates, Limes and Limestone, Wiley, 1998, ISBN 3-527-295275）。説明を容易にするため、石灰、石灰岩、生石灰、消石灰、又は $Ca(OH)_2$ などの石灰のカルシウム成分という用語も、任意の比率のカルシウムとマグネシウムの類似のカルシウム/マグネシウム化合物を自動的に含む。例えば、消石灰 $Ca(OH)_2$ は、 $x Ca(OH)_2 \cdot y MgO$ 及び $x Ca(OH)_2 \cdot y Mg(OH)_2$ に相当し、生石灰 $CaO$ は、 $x CaO \cdot y MgO$ に相当し、及び石灰岩 $CaCO_3$ は、 $x CaCO_3 \cdot y MgCO_3$ 又は $x Ca_y Mg(CO_3)_2$ に相当する。式中、 $x + y = 0$ であり、いかなる考えられる組み合わせにおいても $x > 0$ である。純粋な水酸化カルシウムとは、一般に、 $Ca(OH)_2$ の割合が95質量%超である材料を意味するが、これに限定されない。この場合の質量%は、特に石灰パテ又はその他の水酸化カルシウムの水性スラリーの場合、空気中にて100で質量が一定になるまで乾燥させた材料のそのままの試料で決定される。この純粋な水酸化カルシウムは、モルタル中で骨材粒子を結合させる炭化と呼ばれるプロセスにおいて大気中にて $CO_2$ と反応して炭酸カルシウムとなるため、モルタルバインダーとして使用することが可能である。しかし、本プロセスは一般に、硬化時間が長く（典型的には、数週間）、かつ/又は非水硬性（硬化プロセスは空気接触を必要とし、このようなモルタルは水

10

20

30

40

50

中で硬化しない)であり、かつノ又は得られたモルタルの圧縮強度及び曲げ強度は建築目的には比較的低位のため、非経済的である。硬化時間は、BS 196-3:2005に記載されているピカー最終硬化時間として定義される。このような水酸化カルシウム材料は一般に、消石灰、粉末石灰、粉末消石灰、建築用粉末石灰、又は半液体石灰パテと呼ばれる。説明を容易にするため、本明細書において、このような材料はすべて、消石灰と呼ぶものとする。消石灰で作られたモルタルは、気硬性石灰と呼ばれる。

#### 【0004】

しかし、粘土などのある種の天然の不純物を含有する石灰岩及びノ又は生石灰から、消石灰に相当する水和物を生成することにより、又は煉瓦粉及び高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフェーム、又は粘土を含むがこれらに限定されない種々の副生成物を、消石灰に、あるいはスレーキング前に生石灰に、あるいは焼成前に石灰岩に添加することにより、モルタル用バインダーとして機能する水硬性石灰材料を調製できることが知られている。この場合、不純物を含有する石灰岩及びノ又は消石灰とは一般に、質量が一定になるまで空気中にて100で乾燥させた材料のそのままの試料について決定されたCa(OH)<sub>2</sub>の割合が95質量%未満であるがこれに限定されない材料を意味する。水硬性石灰を使用して調製されたモルタルは、ピカー最終硬化時間が、消石灰のみを使用して調製されたモルタルの硬化時間より著しく短く(典型的には、数時間又は数日)、圧縮強度及びノ又は曲げ強度が著しく優れており、水硬性である。(非水硬性消石灰とは対照的に、水中や、空気又はCO<sub>2</sub>との接触がない状態で硬化プロセスが生じる)。消石灰のみを使用して調製した類似のモルタルと比較する場合、水硬性をもたらし、及びノ又は硬化率を上昇させ、及びノ又は圧縮強度や曲げ強度を上昇させる、Ca(OH)<sub>2</sub>中の不純物又は添加物は、ポゾラン材料又はポゾランと呼ぶ。ポゾランは、水硬性石灰が硬化及び固化を引き起こすCO<sub>2</sub>が非存在である状態において、水の存在下でCa(OH)<sub>2</sub>と反応する。ポゾラン材料を含有する鉱物堆積物に由来する混合物、及びノ又は水酸化カルシウムとポゾランの合成ブレンド、及びノ又は消石灰とポゾランの任意の比率でのブレンドは、水硬性石灰として知られている。合成添加物を含まない鉱物堆積物のみ由来する生成物は、多くの場合、天然水硬性石灰(NHL)と呼ばれ、接尾に数字が付加され、EN 459-2:2001に従った強度が表される(例えばNHL 3.5)。一般に、水硬性石灰モルタルの圧縮強度は0.5~25 N/mm<sup>2</sup>、ピカー最終硬化時間は168時間未満であるがこれに限定されない。近年、強度増、コスト削減、又は使いやすさのいずれかの理由により、モルタル用バインダーとしての水硬性石灰の使用は、セメント及びノ又は石膏をベースとした製品の使用に取って代わられた。しかし、セメント材料及び石膏材料をバインダー又はプasterとして使用する場合、大きな欠点がある。その理由は、a)製造に際して大量のCO<sub>2</sub>が排出される、b)これらを使用して調製されたモルタルは水に不透過性であるため白華や剥離(煉瓦の凍霜害又は塩害)などの建築上の欠陥をもたらす、c)これらで調製されたモルタルは、使用には脆性でありモルタル及び煉瓦にクラックが生じ、さらに建物が移動するとその他の損傷が生じる、及びd)これらの成分が非常に水溶性であるため白華及び類似したプロセスにより建物の劣化が生じる、ためである。水硬性石灰の製造で排出されるCO<sub>2</sub>はセメントよりも60%以上少ないため、水硬性石灰バインダーを使用すると上記の制限を克服することができる。また、石灰モルタル、レンダー、及びプasterは、多孔質であり、水の存在下で安定するため、白華や剥離などの損傷を最小限に抑える。さらに、石灰モルタルは、セメント又は石膏生成物より顕著に柔らかく、セメント又は石膏生成物ほど脆性ではない。しかも、建物の移動に対する耐性があり、変形及び自己修復(自己回復)する。従って、安定性を維持しながら移動することが可能である。このような作用が建築上の欠点を最小限に抑えるため、水硬性石灰を使用して建築された構造体の寿命が向上し、セメントモルタル又は石膏プasterを使用して建築された構造体の寿命を上回る。このような移動に対する耐性は、建築方法により木材や煉瓦などの異なった材料を接合することが可能になるという点で特に重要である。石灰モルタルは多くの場合、様々な伸縮率に対して耐性があるため、石灰モルタルを使用すると、セメントモルタル又は石膏モルタルを使用する場合に建築で必要とされる場合が多い高価な伸

10

20

30

40

50

縮継手の使用を回避することができる。

【0005】

しかし、水硬性石灰の入手は世界的に限定的であるため、現代建築での使用は普及していない。ほとんど全ての水硬性石灰生成物は好適な不純物を含有する石灰岩の天然の堆積物に由来するが、これは比較的希少で、地理的に離散的で量が限られているため、品質の継続性、限定的な供給、及び輸送コストの点で懸念が生じる。

【0006】

しかし、消石灰（又は生石灰）生成物は、ほとんどの国で幅広く入手可能であり、例えば鉄鋼、製糖、及び建築の各業界の原材料として使用するために、地元の高純度の石灰岩堆積物から生成される。このような非水硬性材料は、好適なポゾランを添加することにより、水硬性石灰へと変換することができる。しかし、ポゾランの好適で継続可能な供給源の確保が課題となっている。焼成メタカオリン粘土などの合成ポゾラン、例えばImerys社製Metastar 501は、地理的に離散した場所から限定量だけ製造され、多くの場合、製造中に大量のCO<sub>2</sub>が発生する。煉瓦粉、高炉スラグ、シリカフェーム（例えばシリコン金属又はケイ素鉄合金製造からの副生成物）、珪灰、及びフライアッシュなどのその他のポゾラン材料は、石炭火力発電所などのその他のプロセスに由来する副生成物である。このようなポゾラン材料は、可溶性不純物を含有し、及び/又は低エネルギー効率の供給源に由来し、及び/又は厳格な品質管理手順に従って製造されておらず、及び/又は結晶性シリカもしくは重金属類もしくはCr(VI)化合物などの性能や健康に有害な望ましくない成分を含有し得るため、大きな欠点を有する。

【0007】

火山岩誘導体などの天然のポゾラン型材料は存在するが、その世界的な供給量は非常に限られており、均一の組成を持たない。石英やウォラストナイトなどの広く入手可能な鉱物は、シリカ又はアルミナ及びその誘導体などのポゾラン活性を示す可能性がある化学種を含有するが、これらの結晶構造及び不活性の化学的形態は、商業用の水硬性石灰での使用に好適ではないことを意味する。さらに、石英やクリストバライトなどの結晶性シリカ材料の発がん性についても大きな懸念がある。AT410089は、消石灰とSiO<sub>2</sub>の混合物からなる水硬性石灰について開示しており、一定のプレーン粉末度要件を満たすために、この混合物全体を粉砕している。AT410089は、SiO<sub>2</sub>の供給源及び種類を開示していない。セメント及び/又は石膏などのその他の材料添加物は、石灰の水硬性を高めることができる。例えば、米国特許第5,910,215号明細書は、石膏の使用について開示している。しかし、脆弱性、水の存在下での不安定性、及び蒸気透過性の欠如など、最終モルタルに付与された物理的特性のため、硫酸カルシウム材料の使用は望ましくない。本発明者は、本明細書で特定した技術的かつ経済的問題に対処するには、その構成成分と反応生成物の両方の入手可能性、構造、純度、及び低溶解度が、商業用水硬性石灰ひいてはモルタル及びプasterにおいて安全かつ経済的な使用を許容するような、ポゾラン材料を特定する必要があることを理解した。

【発明の概要】

【0008】

本発明は、添付の特許請求の範囲に記載された、水硬性石灰の組成、使用、及び方法を提供する。

【0009】

本明細書では、平均粒径は、試料中の粒子の個数平均粒径又は長さとして定義される。平均粒径は、段階的ふるい法、顕微鏡法、光散乱法、又は沈殿法などの1つ以上の好適な方法を無制限に適宜使用して決定してよい。これらは、他の文献(Jillavenkatesa A, Dapkunas S J, Lin-Sien Lum, Particle Size Characterization, NIST Special Publication 960-1, 2001)に詳細に記載されている。

【0010】

上述の問題を解決するには、入手が容易でありかつ十分に低コストのポゾラン材料を必

10

20

30

40

50

要とする。このポゾラン材料の活性は、商業用建築方法での使用において適時な硬化及び固化を行なうのに十分であり、かつその溶解度又はその反応生成物の溶解度は、調製/硬化/固化中、又は周囲条件の変化により建築物の建材によく見られる外部風化もしくは吸水/排水サイクルの過程において、溶脱又は水劣化を防止するために十分に低い一方で、効率的なポゾランとして機能するように、注意深く選択しなければならない。

#### 【0011】

周知のセメント及び石膏モルタル、ポゾラン添加物、並びに煉瓦/石材を検証した結果、これらは酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミニウム塩、酸化ケイ素、リン酸及びその塩、硫黄及びその化合物、酸化鉄/水酸化鉄及びその他の鉄塩、酸化マグネシウム/水酸化マグネシウム及びその他のマグネシウム塩、酸化カルシウム/水酸化カルシウム及びその他の塩、酸化カリウム/水酸化カリウム及びその他の塩、並びに水酸化ナトリウム及びその他の塩を含有することがわかっている。

これらのうち、アルミニウム、ケイ素、鉄、及びリンの化合物がポゾラン材料中に見られ、これらはルイス酸の性質を有するため、石灰の硬化剤及び固化剤として機能することが知られていることに特に留意すべきである。

#### 【0012】

しかし、原材料、添加物、及びモルタルの調製及び使用中にその場で形成され得る化合物を検査すると、多くは顕著に水溶性であるか、又はさらにその場で反応して水和塩が生成され、最近の建築材料によく見られる風化、溶脱、白華、剥離、及び急速な劣化の原因となることが明らかである。認識できるほどの風化、溶脱、及び白華を示さない好適な水硬性石灰組成物のモルタル中での使用と比較すると、アルミニウム、鉄、リン、カリウム、及びナトリウムの化合物は、モルタル組成物中では望ましくない成分であり、且つ風化又は水との接触が予想される場合や寿命が経済的な必須要件である場合は最小限に抑える必要があると結論付けることができる。白華の組成物及びそれが時間の経過とともに浸出してくるモルタルを検査すると、白華した材料は一般に、アルミニウム、鉄、リン、硫黄、カリウム、及びナトリウムの複合化合物で構成されることが示されている (Richie T., Study of efflorescence produced on ceramic wicks by masonry mortars, J. of the Am. Chem. Soc. 38, 362 - 366, 1955)。これらの成分は、水溶性であるためにモルタルから浸出したものであり、カルシウム、マグネシウム、及びケイ素化合物に富む多孔質マトリックスを後に残している。残された成分は、特に、水溶解度が一般にかなり低い炭酸塩や酸化物である。

#### 【0013】

その結果、本発明者は、モルタルなどの自然で観察される pH がこれに限定されないが典型的に 2.5 ~ 10 であるが水中における、-20 ~ +50 であるがこれに限定されない建築物環境で典型的に観察される温度での、化合物の溶解度に基づき、モルタル又はプaster中の望ましい成分について結論を導き出すことができた。カルシウム、マグネシウム、及びケイ素化合物などの、安定したモルタルの構成成分は、多くの場合、水に対する溶解度は低い。かかる材料の例に関する「Handbook of Chemistry and Physics, 66<sup>th</sup> Edition, 1985 - 86, B68 - B161」に記載されたデータでは、上記のような材料の例として、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) 0.0014 g/L、炭酸マグネシウム ( $\text{MgCO}_3$ ) 0.0106 g/L、水和炭酸マグネシウム ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 0.179 g/L、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) 0.00062 g/L、ケイ酸カルシウム ( $\text{CaSiO}_3$ ) 0.0095 g/L、三ケイ酸アルミナナトリウム ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) < 0.0001 g/L、メタケイ酸アルミニウムナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) < 0.0001 g/L、オルトケイ酸アルミニウムナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) < 0.0001 g/L、ケイ酸アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  及び  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) < 0.0001 g/L、炭酸カルシウムマグネシウム ( $\text{CaMgCO}_3$ ) 0.0078 g/L、二酸化ケイ素 < 0.0001 g/L、及びケイ酸 < 0.0001 g/L が

10

20

30

40

50

挙げられるが、これらに限定されない。

【0014】

対照的に、水と接触すると不安定になって容易に浸出又は白華することが周知であるモルタル及びプラスターの構成成分、及びその水溶解度についての検証結果は、啓発的である。「Handbook of Chemistry and Physics 66<sup>th</sup> Edition 1985-86」に記載された例としては、アルミン酸カルシウム鉄(III) ( $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )  $3\text{ g/L}$ 、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ )  $74.5\text{ g/L}$ 、硫酸アルミニウム ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )  $31.3\text{ g/L}$ 、水和硫酸アルミニウム ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )  $86.9\text{ g/L}$ 、硫酸マグネシウム ( $\text{MgSO}_4$ )  $26\text{ g/L}$ 、硫酸マグネシウム一水和物 ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、硫酸マグネシウム七水和物 ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  $71\text{ g/L}$ 、炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )  $112\text{ g/L}$ 、水和炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )  $129\text{ g/L}$ 、硫酸水素カリウム ( $\text{KHSO}_4$ )  $12\text{ g/L}$ 、硫酸マグネシウムカリウム ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $19.3\text{ g/L}$ 、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )  $7.1\text{ g/L}$ 、硫酸カルシウム半水和物 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ )  $0.3\text{ g/L}$ 、硫酸カルシウム脱水物 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  $0.241\text{ g/L}$ 、及び硫酸鉄(II)七水和物 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  $15.6\text{ g/L}$ が挙げられ、これらは非限定的に、商業用モルタル及びプラスターで頻繁に見られる可溶性種の例である。

【0015】

本発明者は、溶解度が適切でない化合物を含有する原材料、又はモルタル/プラスターの硬化中やモルタルもしくはバインダーの他の成分(例えば、骨材)もしくは煉瓦等の建築材料もしくは酸性雨などの他の外因材料と接触したときに生成される原材料のさらなる化学的誘導体の溶解度が適切でない化合物を含有する原材料は、モルタル調製用として使用するには望ましくないと結論付けた。さらに、本発明者は、前記環境で典型的に観察されるpHの水中の溶解度が $0.2\text{ g/L}$ を超える原材料又はその誘導体は、経済的寿命を有するモルタル及びプラスター用としては望ましくないと結論付けた。

【0016】

上記の要件を満たす元素とその化合物を分析すると、ケイ素、その水酸化物又はその他の誘導体、並びにチタン及びジルコニウムなどの類似した電子構造を持つ類似化合物の誘導体が、十分なポゾラン活性を有し、化学的入手可能性と低溶解度という経済的要件を満たす材料であることが明らかとなる。特に、シリカ又は $\text{SiO}_2$ としても知られている二酸化ケイ素は、前述のように周知のポゾラン要素である。シリカは多くの形態で入手可能であり、これらのいくつかは、石灰用のポゾラン添加物として探究されてきた。純粋なシリカは、多くの場合で細粉(floours)と呼ばれる、粉碎石英、粉碎クリストバライトとして広く市販されている。シリカ細粉の粒子は、多くの場合、研磨によって表面積が小さくなるため単純なモルホロジーを有する。この種の粉碎した鉱物では典型的である $100\text{ }\mu\text{m}$ の球状粒子の理論上の表面積は、約 $0.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ である。BET窒素多孔度測定法(S. Brunauer, P. H. Emmett及びイーテラー E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309)を用いてSibelco M300及びM3000などの市販の石英細粉の検査を行った場合、測定表面積はそれぞれ $0.9$ 及び $1.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であり、粒子内空隙率は非常に低いかゼロであることを示している。石英及びクリストバライト材料は一般に、無水 $\text{SiO}_2$ の結晶性の規則的なケイ素-酸素格子で構成され、溶解度が非常に低い安定した材料である。しかし、このような種がポゾラン性水酸化ケイ素種(例えば $\text{Si}(\text{OH})_4$ )として可溶化し得る低表面領域と組み合わされる場合、溶解速度が非常に遅くなり、水硬性石灰用の効率的ポゾランとして経済的に機能できないことが示され得る。このことは、水酸化ケイ素種が石灰モルタル又はプラスター中でシリカ供給源から水相に溶解して質量移行し、その後 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応することが、商業用ポゾラン添加物を定義する上で非常に重要であることを強く示している。

【0017】

10

20

30

40

50

ポゾラン添加物として探究されてきたシリカのその他の商業用供給源としては、金属/合金製造の副生成物としてのシリカフューム、石炭火力発電所、及び燃焼した籾殻などの農業副生成物が挙げられる。これらの供給源は、重金属及び/又は不明瞭な有機化合物及び/又は結晶性シリカ相を含有する場合が多く、発癌性があり、かつモルタルの性能に悪影響をもたらすと考えられているため、純度に関して懸念が持たれている。このような材料は一般に、他の製造工程の副生成物であり、信頼性があり品質が保証された原材料供給源とは言えない。合成ヒュームドシリカ生成物は入手可能であるが、製造コストが高く、ポゾラン用としては非経済的である。嵩密度は、画定された体積中の微粉末の質量の測定値であり、細孔体積、粒子間細孔体積、及び粒子内細孔体積などの粒子の充填度の指標を提供するものである。シリカフューム材料及びヒュームドシリカの理論上の密度は、 $2200 \text{ kg/m}^3$  であるが、緻密化しても嵩密度が  $100 \text{ kg/m}^3$  を超えることは稀であり、より典型的には  $50 \sim 70 \text{ kg/m}^3$  である。このような低嵩密度により、シリカフュームの輸送コストが増大する。

#### 【0018】

ヒュームのようないくつかのポゾラン候補は、BET室素多孔度測定法により測定した表面積が  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  を超えることがわかっている場合が多い。同一の室素吸収技術を使用して、構造の空隙率 ( $\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$ ) を測定することができる。表面積が非常に大きなポゾラン粒子の構造は十分な空隙率を有し、この場合の空隙率は、ポゾランの単位質量当たりの所与の吸着質の体積で定義される。 $5 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$  を超える空隙率を示す材料は数少ない。シリカフューム及びヒュームドシリカの室素細孔体積は  $2 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$  を下回る傾向がある。シリカヒュームの平均粒径は一般に非常に小さく、合成ヒュームドシリカの場合典型的には  $< 1 \times 10^{-7} \text{ m}$ 、一般には  $< 1 \times 10^{-8} \text{ m}$  であるため、同定される空隙率はいずれも、粒子内空隙率によるよりは粒子間空隙率の分析から得られる傾向がある。BET室素吸着分析による細孔直径の下限値は約  $1 \times 10^{-8} \text{ m}$  である。従って、この分析では  $1 \times 10^{-8} \text{ m}$  未満の粒子の粒子間空隙率と粒子内空隙率を容易に区別することができないため、シリカヒュームの個々の粒子の空隙は存在しないと見なすべきである。表面積科学の基礎をなすBET理論は、細孔直径は空隙率と表面積の関数であることを示している。即ち、 $V$  が空隙率 ( $\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$ ) 及び  $A$  が面積 ( $\text{m}^2$ ) とすると、 $4V/A$  から平均細孔直径 ( $\text{m}$ ) が決定される。粒径が  $1 \times 10^{-8} \text{ m}$  を超える場合、粒子内空隙率はBET室素法により分析することができる。粒径が  $1 \times 10^{-8} \text{ m}$  を超え、空隙率の測定値が  $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ 、表面積の測定値が  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  である例では、平均細孔直径は  $4 \times 10^{-9} \text{ m}$  である。水分子の直径は約  $0.2 \times 10^{-9} \text{ m}$  であり、ケイ酸分子の直径は約  $0.5 \times 10^{-9} \text{ m}$  である。その結果、水及びケイ酸の双方は理論的に、このような細孔を出入りしてバルク水相内に入り、ルイス酸(ポゾラン活性)として機能し得ることが観察できる。しかし、室素法にて測定される表面積と空隙率の両方が増加すると、上記のような構造体からの水とケイ酸の両方の輸送が物理的に制限され、そのためポゾランとしての使用は非実用的であることが示され得る。従って、主粒径が  $1 \times 10^{-8} \text{ m}$  を超え、室素空隙率が  $1.25 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$  であり表面積が  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  である構造体の平均細孔直径は、 $0.5 \times 10^{-9} \text{ m}$  であり、ルイス酸として機能するために必要とされる本質的な可溶性  $\text{Si}(\text{OH})_4$  又はケイ酸分子の分子サイズとほぼ同じである。そのため、これらの分子のバルク  $\text{SiO}_2$  構造体からの水性輸送が物理的に制限される。同様に、主粒径  $1 \times 10^{-8} \text{ m}$  超、空隙率  $2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ 、及び表面積  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の理論上の材料の平均細孔直径は  $0.5 \times 10^{-9} \text{ m}$  であり、全く同じように水性の  $\text{Si}(\text{OH})_4$  輸送を制限する。同様に、主粒径  $1 \times 10^{-8} \text{ m}$  超、空隙率  $0.62 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ 、及び表面積  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の材料の平均細孔直径は  $0.5 \times 10^{-9} \text{ m}$  であり、全く同じように水性の  $\text{Si}(\text{OH})_4$  輸送を制限する。従って、平均細孔直径が  $0.5 \times 10^{-9} \text{ m}$  未満のケイ素、チタン又はジルコニウムのルイス酸化合物はポゾラン材料として良好に機能する可能性は低い。十分な経済性を得るためには、平均細孔直径が  $0.5 \times 10^{-9} \text{ m}$  を超え、かつ上記の溶解度及び粒径基準の全てを満たす材料が、いくらかの有用なポゾラン活性を示すと考

10

20

30

40

50

られる。実用的には、平均孔径  $0.5 \times 10^{-9}$  m 未満の粒子は、石灰モルタル用途では非多孔性であると考えべきである。Aerosil 150 (Degussa社製)などの合成ヒュームドシリカの例では、これらの材料は、その平均粒径が小さく ( $7 \times 10^{-9}$  m)、従って個々の粒子表面が大きくかつ個々の粒子は非多孔性であるため、いくらかのルイス酸活性を示すことができる。さらにヒュームドシリカは高温で製造されるため、高度に脱水された構造体  $\text{SiO}_4^{2-}$  が生じ、モルタル又はプaster中の可溶性ポゾランとして入手することは難しい。

【0019】

しかし、上記の既存のポゾラン全てが抱える欠点を克服する新規のポゾラン混合物が発見された。

10

【0020】

多くの近代的な製造及び化学プロセスは、純粋、非晶質、及び多孔質な形態のシリカを必要とする。発癌性の可能性がある結晶性シリカと混合した、主として化学的に良好な高度に脱水されたケイ酸及び塩を含有する、結晶性かつ/又は高密度かつ非多孔性の物理的構造を有する、石英細粉のような粉碎した結晶性鉱物を採用する代わりに、好適な物理的構造を有する高純度の非晶質シリカ材料の合成ルートを開発することが必要であった。物理的構造の適合性は多くの場合、 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  にて測定される接触可能表面積 (accessible surface area) により決定される。この接触可能表面積は、nm又は $\mu\text{m}$ にて測定された粒径、 $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$  にて測定された粒子空隙率、粒子形態学、及び化学組成によって決定される。

20

【0021】

合成非晶質シリカ材料は通常、四塩化ケイ素を熱的分解して合成ヒュームドシリカを得ることにより製造されるか、又はアルカリ金属ケイ酸塩の高濃度水溶液の不安定化と引き続いて行われる物理的又は化学的修飾による精製により製造される。いくらかの非晶質シリカは天然の鉱物として発見することができるが、均一で純粋な堆積物が広く発見されることはない。上記のような合成方法は、3つの部類の非晶質シリカ生成物、コロイダルシリカゾル、キセロゲル、又は「Silica, Amorphous」(Kirk Othmer Encyclopaedia of Technology volume 2 2006)に記載されたヒドロゲル、を生成する。

【0022】

$\text{SiO}_2$ 含有量が経済的に有用である天然鉱物に対して、化学的又は物理的修飾を行うことにより、主として非晶質のシリカを製造することが可能である。この一例として、US-Yなどのある種のゼオライトの製造において行われているように、アルミニウム成分を除去するための粘土材料の酸溶脱が挙げられる。別の例としては、石英の酸又はアルカリ水熱処理が挙げられる。従来の方法、又はマイクロ波もしくは無線周波数の一方による誘導、又はこれらの任意の組み合わせにより加熱することによって、いくらかの天然のシリカ材料の結晶状態を破壊して非晶質構造体を生成することも可能である。

30

【0023】

上記のような合成材料を使用して、 $\text{MO}_2$ が75%を超え(この場合、MはSi、Zr、あるいはTi、又はこれらの混合物あるいは部分中和した塩であり、化学組成は分析に先立って周囲雰囲気下にて1000で2時間処理された試料(BSEN ISO 3262-18:2000において乾燥ベースとされている)について決定される)、窒素表面積が $2 \sim 1000 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 、及び平均粒径が $0.1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ のポゾラン材料が、石灰モルタルの硬化及び固化に特に有利な驚くべき活性を示すと結論付けた。さらに、水溶性が $0.2 \text{g L}^{-1}$ 未満及び/又は平均細孔直径が $0.5 \times 10^{-9}$  m超の合成材料もまた、石灰モルタル又はプasterの固化に特に有利な驚くべき活性を示す。いくつかの実施形態では、 $\text{MO}_2$ が99%超のポゾラン材料を使用している。しかし、 $\text{MO}_2$ を低い比率で含有するポゾラン材料を使用することは可能である。例えば、種々の化合物中に鉄又はアルミニウムを一定量含むことは可能である。鉄又はアルミニウム原子は、典型的には乾燥ベースで約8重量%含むことができるが、乾燥ベースで約17.5重量%

40

50

まで含むことができる。上述した重量%の数値は、鉄又はアルミニウムを含有する化合物中の鉄又はアルミニウム成分に関するものであって、化合物自体に関する数値ではないことが理解されよう。

#### 【0024】

BET素表面積は、水又は溶媒が実質的に存在しない乾燥試料について決定されるべきである。即ち、分析に先立って、高表面積構造体の完全性を保護するように設計された適切に穏やかなプロセスにより過剰な水又は溶媒が除去された誘導体について決定されるべきである。このような穏やかなプロセスでは、熱処理又は溶媒抽出の後に熱処理又は自然乾燥が行われ、周囲条件下にて、又は材料に標準大気圧以下の圧力を加える任意の以前の条件下にて液体を構造体から蒸発させる。このことは、特に、ヒドロゲル、又は非水性溶媒中での沈殿により調製される類似した材料を含む、本明細書における全てのポゾラン材料に当てはまる。過激な乾燥状態は、高表面積構造体の破壊を引き起こし、BET素分析の結果が不正確なものとなる可能性がある。加えて、表面積測定値は、実質的にH<sup>+</sup>以外のアルカリカチオン、例えば周期表のI族及びII族の元素を含まない試料について決定すべきである。このようなカチオンを含有する試料は、弱酸溶液で粒子を洗浄した後上記で概略を述べた乾燥方法を行うことを非制限的に含む好適な方法によって、精製又は乾燥してもよい。

10

#### 【0025】

さらに、本明細書に記載の新規のポゾランを含むモルタルの調製及び使用には、混合剤と呼ばれる多種多様な化学添加物を採用してもよい。これらは必要に応じて本明細書に記載の新規のポゾランと共に使用してもよく、非限定的な例としては、促進剤（例えば、ギ酸ナトリウム）、抑制剤（例えば、ゼラチン）、空気添加剤（air entrainers）（例えば、界面活性剤）、可塑剤（例えば、ポリアクリレート）、無機又は有機色素類（例えば、TiO<sub>2</sub>）、腐食防止剤、接着剤、ポンプ剤、レオロジー変性剤（例えば、ポリアクリルアミド）、安定剤（例えば、メチルセルロース）、有機高分子バインダー、収縮抑制剤（例えば、脂環式エーテルアルコール）、防水剤（例えば、ワックス、ポリマー分散体）、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。さらなる非限定的な例は、Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 第四版, Peter Hewlitt, Arnold, 1998に記載されている。モルタル添加物としてはさらに、パーライト、バーミキュライト、又はその他の低密度無機又は有機骨材添加物などの低密度骨材材料も挙げられる。その上、本明細書に記載の新規のポゾランは、先行技術に記載されている任意のその他のポゾランや、市販の天然水硬性石灰生成物と組み合わせ使用してもよい。

20

30

本発明について述べてきたが、本発明の範囲は、上記又は以下の記載もしくは特許請求の範囲における特徴の発明的組み合わせを含む。

#### 【実施例】

#### 【0026】

##### [ 実験 ]

水硬性石灰の試験は、英国規格BS 196:2005とともにBS EN 459:2001で定義されている。この規格は、固化時の硬化時間並びに曲げ強度及び圧縮強度の測定値を評価することにより、モルタル混合物中の水硬性石灰の相対的性能を決定しクラス分けするものである。

40

#### 【0027】

BS EN 459-2:2001は、水硬性石灰により適した修正比率を使用して、BS EN 196-1:2005の記載に従ってモルタルを調製しなければならないことを教示している。モルタルの組成は、質量で水硬性石灰1部、CEN標準砂3部、及び水0.6部と定義されている。新たに調製されたモルタルの最終硬化時間を決定するため、モルタルを深さ40mm±0.2mm及び直径75mm±10mmの好適な円筒形に成形する。BS EN 196-3:2005で定義された好適なピカー針装置を使用し、且つ成形したモルタルを水に浸し、ピカー針装置のプランジャをモルタルに所定回数貫入するこ

50

とにより、硬化時間を決定する。時間の経過とともにmm単位で測定されるプランジャ貫入の深さが定数に達した時に最終硬化時間を決定する。従って、硬化時間は分単位、1時間単位、又は1日単位で測定される。固化したモルタルの曲げ強度及び圧縮強度を測定するために、好適な型を使用して、新たに調製したモルタルを40mm(±1mm)×40mm(±1mm)×160mm(±1mm)のプリズムに形成する。この型をプレートで覆い、空气中で24時間20±1にて硬化させてから型から外し、プリズムを水タンク中に移して、20±1にて28日間完全に水に浸すか(BS196)、又は20±1にて28日間90%超の相対湿度で保存する(EN459)。このことにより、測定される圧縮強度及び曲げ強度がポゾランによる水硬性硬化に基づくものであり、炭化に基づくものでないことを確実にする。上記期間が終了した時点で、BS EN196-1:2005及びEN459-2:2001で定義された好適なプレス機、装置、及び条件を使用して、プリズムの曲げ強度及び圧縮強度を測定する。この試験の結果は、N/mm<sup>2</sup>単位での曲げ強度及び圧縮強度を提供する。

10

#### 【0028】

本発見で定義された材料を評価するために、市販の水硬性石灰と、Lhoist社製Ca(OH)<sub>2</sub> TA1、TA9、TA10又はCastle社製Ca(OH)<sub>2</sub>又はLafarge社製HydralimeなどのEN459:2001で定義されたCL90タイプ製品を非制限的に含む市販の消石灰を市販のポゾラン材料及びその他の様々な市販のSiO<sub>2</sub>含有製品の試料とブレンドしたものを使用して実験室で調製された水硬性石灰を使用して、モルタルを調整した。使用した市販のポゾランは、アルミニウム及びシリカ種を含有する、粒径約2µm、表面積約12m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、及び嵩密度600kgm<sup>-3</sup>の焼成粘土である、Imerys社製Metastar 501であった。SiO<sub>2</sub>を含有する市販製品を表1に示す。吸油量は、粉末試料中の全空隙を評価するために用いられる定性的技術である。本技術では、粉末試料がペーストになるまで、亜麻仁又はジブチルフタレートなどの油を、測定した一定分量の体積で粉末に添加してスパチュラで混合する。試料がペーストになったら、それまでに添加した油の体積を、各粉末試料間空隙の体積及び各粉末粒子内の比較的大きな細孔の体積を示すものとしてみなす(ASTM D1483-95(2007))。嵩密度は、過剰な空洞及び空気を除去するために体積測定容器内で粗圧縮された粉末の密度の定性的測定値である。嵩密度は、梱包又はバルク輸送のために材料の密度を示す指標として頻繁に用いられる。<sup>\*1</sup>分析は、BS EN ISO3262-18:2000に記載の雰囲気下にて1000で2時間前処理した試料について行った。

20

30

#### 【0029】

【表 1】

SiO <sub>2</sub> 供給源	説明	粒 径 ( $\mu\text{m}$ )	BET 表面積 ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	吸油量 (g/100g)	高密度 ( $\text{kgm}^{-3}$ )	% SiO <sub>2</sub> <sup>*1</sup>
PQ 社 Neosyl FC	合成沈殿シリカ	18	472	224	150	>95
PQ 社 Neosyl GP	合成沈殿シリカ	20	200	240	150	>95
PQ 社 Gasil 35M	合成シリカゲル	4	300	200	180	>95
PQ 社 Alusil ET	合成非晶質沈殿 アルミノケイ酸塩	9	100	185	150	>80
Rhodia 社 Rhodoxane 34	合成非晶質沈殿 アルミノケイ酸塩	8	60	160	150	>75
Sibelco 社 M300	粉碎石英	17	0.9	19	350	>95
Sibelco 社 M3000	粉碎クリストバラ イト	17	1.5	26	700	>95
Degussa 社 Aerosil 150	ヒュームドシリカ	0.014	150	235	50	>95
Degussa 社 Aerosil 300	ヒュームドシリカ	0.007	300	250	50	>95
Degussa 社 COK84	ヒュームドアルミ ノシリカ	0.001	135	220	50	>95
Metastar 501	焼成粘土	2	12	-	600	~55

10

20

\*<sup>1</sup>分析は、BS EN ISO 3262-18:2000に記載の雰囲気下にて1000°Cで2時間前処理した試料について行った。

表 1 市販の SiO<sub>2</sub> 含有製品

## 【0030】

これらの市販の SiO<sub>2</sub> 供給源の効率を試験するため、BS EN 196-1:2005、BS EN 196-3:2005、及びBS EN 459-2:2001に従ってモルタルを調製し試験を行った。使用した砂は、約2mm未満（粒径分析；>5000 $\mu\text{m}$  = 0%、5000 $\mu\text{m}$  > 0.1% > 2360 $\mu\text{m}$ 、2360 $\mu\text{m}$  > 0.6% > 1180 $\mu\text{m}$ 、1180 $\mu\text{m}$  > 2.1% > 600 $\mu\text{m}$ 、600 $\mu\text{m}$  > 50.6% > 300 $\mu\text{m}$ 、300 $\mu\text{m}$  > 46.3% > 75 $\mu\text{m}$ 、<75 $\mu\text{m}$  = 0.3%）にふるい分けられた、市販の人工乾燥シャープサンドであった。記載された水の量が継続的なモルタル混合物を得るには不十分であった場合、砂/水硬性石灰混合物の吸油量を測定し、その数値を用いてモルタル混合物に追加する水の体積を決定した。これらのモルタルの水硬性石灰部分は、市販の消石灰を特定の量の市販の SiO<sub>2</sub> 含有材料とブレンドすることにより調製された。これらのブレンドの水硬性石灰としての効率を測定し、市販の天然水硬性石灰及び市販のポゾランである Metastar 501（試料8）の性能と比較した。加えて、水酸化カルシウムとポゾラン添加剤を含まない砂のみのブレンド（空気石灰）を使用して、対照モルタル（対照2）を調製した。

30

40

モルタル試料の組成を表2に示す。

## 【0031】

【表 2】

試料 ID	Ca(OH) <sub>2</sub> 供給源	ポゾラン	砂 (g)	Ca(OH) <sub>2</sub> 又は水硬性石灰 (g)	ポゾラン (g)	砂対バインダー比 (重量/重量)	水 (g)
対照 1	St Astier 社 NHL3.5 水硬性石灰	なし	600	200	0	3	130
対照 2	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	なし	600	200	0	3	180
試料 1	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	Neosyl FC	600	188	12	3	170
試料 2	Castle 社 Ca(OH) <sub>2</sub>	Neosyl FC	600	188	12	3	155
試料 3	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	Neosyl FC	600	184	16	3	160
試料 4	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	Neosyl FC	600	180	20	3	160
試料 5	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	Neosyl FC	600	176	24	3	170
試料 6	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	Neosyl FC	533	250	16	2	200
試料 7	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	Neosyl GP	600	188	12	3	176
試料 8	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	Metastar 501	600	188	12	3	136
試料 9	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	M300	600	188	12	3	152
試料 10	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	M3000	600	188	12	3	152
試料 11	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	Aerosil 150	600	188	12	3	190
試料 12	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	Aerosil 300	600	188	12	3	190
試料 13	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	Aerosil COK84	600	188	12	3	190
試料 14	Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA9	Gasil 35M	600	188	12	3	152

10

20

30

表 2 調製したモルタル試料の組成

【 0 0 3 2 】

【表 3】

試料 ID	モルタル 硬化時間 (時間)	曲げ強度 (N/mm <sup>2</sup> ) 28 日間	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> ) 28 日間	備考
対照 1	26	1.7	1.36	いくつかのプリズムは長い硬化時間で水に浸漬時に崩壊した
対照 2	Nd <sup>*2</sup>	Nd <sup>*2</sup>	0.23	いくつかのプリズムは長い硬化時間で水に浸漬時に崩壊した
試料 1	6	0.71	0.91	
試料 2	5	1.45	1.06	
試料 3	4	0.85	1.11	
試料 4	4	1.02	1.2	
試料 5	4	1.25	1.42	
試料 6	5	1.14	0.91	
試料 7	7	Nd <sup>*2</sup>	0.95	
試料 8	>24	1.14	0.91	ほとんどの試料は硬化せず、型から無傷で除去するのは困難であり、ほとんどのプリズムは水に浸漬時に崩壊した
試料 9	Nd <sup>*2</sup>	Nd <sup>*2</sup>	Nd <sup>*2</sup>	全てのプリズムは長い硬化時間で水に浸漬時に崩壊した
試料 10	Nd <sup>*2</sup>	Nd <sup>*2</sup>	Nd <sup>*2</sup>	全てのプリズムは長い硬化時間で水に浸漬時に崩壊した
試料 11	26	1.05	0.97	
試料 12	Nd <sup>*2</sup>	Nd <sup>*2</sup>	0.23	
試料 13	Nd <sup>*2</sup>	Nd <sup>*2</sup>	0.23	
試料 14	9	1.08	1.21	

\*<sup>2</sup>Nd = 測定せず

表 3 硬化時間、曲げ強度、及び圧縮強度の分析結果

## 【0033】

表 3 中の結果、特に試料 1 ~ 7 及び試料 14 を市販の対照 1、試料 8、及び空気石灰対照 2 と比較して検証すると、平均粒径  $0.1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 、表面積  $2 \text{m}^2 \text{g}^{-1} \sim 1000 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 、及び平均細孔直径  $0.5 \times 10^{-9} \text{m}$  超のシリカが、使用直前に石灰モルタルを調製する間に添加するポゾラン添加物として特に好適である。この場合、シリカは、使用するポゾランの質量と消石灰（水酸化カルシウム）の質量の合計の 1 ~ 20 質量%である。

## 【0034】

ポゾラン材料は、モルタル又はプasterの調製中に、水和石灰もしくは水硬性石灰、又は生石灰、骨材、水、及び添加物に直接添加してもよい。ポゾラン材料は、モルタル又はプasterの調製中に使用する前に、水酸化カルシウム粉末又は石灰パテと予めブレンドし、水硬性石灰を得てもよい。加えて、ポゾラン材料はまた、スレーキング前に酸化カルシウムに添加するか、又は焼成 / スレーキング前に炭酸カルシウムに添加し、モルタル又はプasterを調製するために使用できる好適な水硬性石灰組成物を得てもよい。

## 【0035】

これらの代替的な水硬性石灰調製方法の効率を試験するため、表 1 中に記載の選択されたポゾラン（Neosyl FC）をスレーキング前に酸化カルシウムに十分な量を添加し、表 2 中のポゾラン材料と同様の量のポゾラン材料を含有する水硬性石灰を得た。次に、上記で概説した方法で、このようにして調製された水硬性石灰の試験を行った。

## 【0036】

10

20

30

40

【表 4】

試料 ID	Lhoist 社 CaO 質量 (g)	INEOS FC 質量 (g)	水 質 量 (g)
SL1	213	18.1	74
SL2	213	18	74.4
SL3	208.5	24	72.6
SL4	204.3	30	71.5
SL5	199.8	36.3	70.1

10

表 4 スレーキングプロセス中にポゾランを添加することにより調製された水硬性石灰の組成

【 0 0 3 7 】

20

次に、表 4 に記載のように調製された水硬性石灰を使用してモルタルを調製し、前述のように試験を行った。使用したモルタルの組成を表 5 に示す。

【 0 0 3 8 】

【表 5】

試料 ID	使用した 水硬性石灰 の ID	水硬性石灰 の質量 (g)	砂の質量 (g)	水の質量 (g)
試料 15	SL1	200	600.5	128.7
試料 16	SL2	200.5	600	136.5
試料 17	SL3	200.9	600.9	156.2
試料 18	SL4	200.3	601.1	144.6
試料 19	SL5	200.2	600.3	168.8

30

40

表 5 スレーキング前に CaO にポゾランを添加することにより調製された水硬性石灰を用いたモルタル組成物

【 0 0 3 9 】

試料 1 ~ 1 4 について前述した人工乾燥シャープサンドを使用して、BS EN 196 - 1 : 2005 及び BS EN 196 - 3 : 2005 に従って表 5 中で定義された試料を硬化させて試験を行った。硬化時間、曲げ強度、及び圧縮強度の結果を表 6 に示す。

【 0 0 4 0 】

【表 6】

試料 ID	モルタル 硬化時間 (時間)	曲げ強度 (N/mm <sup>2</sup> ) 28日間	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> ) 28日間
試料 15	16	1.25	1.21
試料 16	27	1.14	1.24
試料 17	4	1.25	1.06
試料 18	4	0.91	1.59
試料 19	2	1.71	1.7

10

表 6 硬化時間、曲げ強度、及び圧縮強度の分析結果

【 0 0 4 1 】

20

表 6 中の試料 15 ~ 19 の結果を検証すると、表 3 中で特定された最適なポゾランをスレーキングプロセス中に添加して水硬性石灰を調製し、商業的に有用な組成物を得てもよいと結論付けることができる。さらに、このような最適なポゾランの添加は、モルタル調製の任意の段階で行うことが可能であると結論付けることができる。例えば、使用直前に行われる骨材、バインダー、及び水の最終ブレンド中、又はポゾランと消石灰（水酸化カルシウム）の乾燥したプレブレンド混合物として、又はポゾランと石灰パテのプレブレンド混合物として、又は水硬性石灰を得るための酸化カルシウムのスレーキング中、又は水酸化カルシウムを得て商業的に有用なバインダーを提供するための炭酸カルシウムの焼成及びスレーキング中に、ポゾランを添加することができる。

【 0 0 4 2 】

30

EN 459 - 2 : 2001 では、調製したプリズムを 20 にて相対湿度 90 % 超で 28 日間硬化してもよいことが教示されている。これに対し、BS 196 - 1 : 2005 では完全浸漬が教示されている。いくらかの炭化が生じ得る環境である周囲雰囲気及び相対湿度（典型的には 60 %）下にて 20 でモルタル試料を硬化させることに加えて、上記条件のポゾラン混合物への影響を調査するため、代替のより典型的な市販のシャープサンド（粒径分析； > 5000  $\mu\text{m}$  = 3.4 % , 5000  $\mu\text{m}$  > 20.7 % > 2360  $\mu\text{m}$  , 2360  $\mu\text{m}$  > 15.1 % > 1180  $\mu\text{m}$  , 1180  $\mu\text{m}$  > 17.8 % > 600  $\mu\text{m}$  , 600  $\mu\text{m}$  > 20.1 % > 300  $\mu\text{m}$  , 300  $\mu\text{m}$  > 21.7 % > 75  $\mu\text{m}$  , < 75  $\mu\text{m}$  = 1.2 %、砂密度 = 1.4 g / mL ) を使用して、一連の試料を調製して試験を行った。結果を表 7 に示す。

40

【 0 0 4 3 】

【表 7】

試料 ID	組成	最終硬化 時間 (時間)	28 日間 曲げ強度 (N/mm <sup>2</sup> ) >90% RH で硬化	28 日間 圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> ) >90% RH で硬化	28 日間 曲げ強度 (N/mm <sup>2</sup> ) 約 60% RH で 硬化	28 日間 圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> ) 約 60% RH で 硬化
20	砂 2000g、Hydralime CL90 (Ca(OH) <sub>2</sub> のみ) 276g、水 167g (対照 3)	硬化せず	0.38	0.45	Nd <sup>*3</sup>	Nd <sup>*3</sup>
21	砂 2000g、市販の St. Astier 社 NHL3.5 水硬 性石灰 235g、水 167g	<24	1.36	1.03	1.14	0.74
22	砂 2000g、市販の Singleton Birch 社 NHL3.5 水硬性石灰 235g、水 167g	<24	1.44	0.84	1.36	0.83
23	砂 2000g、市販の SOCLI 社 NHL3.5 水硬 性石灰 235g、水 167g	<24	0.8	0.79	1.42	0.99
24	砂 2000g、市販の Otterbein 社 NHL3.5 水硬性石灰 235g、 水 167g	<24	1.74	1.07	1.36	0.87
25	砂 2000g、Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA1 216.2g、 Neosyl GP 18.8g (ポゾ ラン)、水 167g	<24	1.53	0.93	1.53	1.80
26	砂 2000g、Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA1 216.2g、 Alusil ET 18.8g (ポゾ ラン)、水 167g	<24	1.21	0.75	Nd <sup>*3</sup>	Nd <sup>*3</sup>
27	砂 2000g、Lhoist 社 Ca(OH) <sub>2</sub> TA1 209.7g、 Rhodoxane 34 18.2g (ポゾラン)、水 160g	<24	1.17	0.87	Nd <sup>*3</sup>	Nd <sup>*3</sup>

\*<sup>3</sup>N d = 測定せず

表 7 一群の市販 NHL 3.5 製品に対するポゾラン性能のさらなる調査

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 ギブソン, ロビン  
イギリス国 カウンティ ダラム ディーエル12 9ピーエフ, コザーストーン, グレイストーンズ

審査官 永田 史泰

(56)参考文献 特開2006-104039(JP, A)  
特開2006-104018(JP, A)  
特開平7-196355(JP, A)  
特開2001-072458(JP, A)  
特開平4-349162(JP, A)  
笠井芳夫, 坂井悦郎, 新 セメント・コンクリート用混和材料, 日本, 技術書院, 2007年  
1月15日, 第1版, 第70-73頁  
北山淑江, セピオライト中の不純物の除去と比表面積への影響, 粘土科学, 日本, 1992年,  
第31巻, 第4号, 第196-201頁  
吉野公, フライアッシュの性質が混和剤の添加量に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集,  
日本, 2005年, 第27巻, 第1号, 第175-180頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B7/00-32/02  
C04B40/00-40/06  
C04B103/00-111/94