

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-510234
(P2025-510234A)

(43)公表日 令和7年4月14日(2025.4.14)

(51)国際特許分類			F I		テーマコード (参考)	
C 0 4 B	28/02	(2006.01)	C 0 4 B	28/02	4 G 1 1 2	
C 0 4 B	24/38	(2006.01)	C 0 4 B	24/38	Z	
C 0 4 B	24/12	(2006.01)	C 0 4 B	24/12	A	
C 0 4 B	24/04	(2006.01)	C 0 4 B	24/04		
C 0 4 B	20/00	(2006.01)	C 0 4 B	20/00	Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全22頁)						
(21)出願番号 特願2024-556669(P2024-556669)			(71)出願人 506416400			
(86)(22)出願日 令和5年3月7日(2023.3.7)			シーカ テクノロジー アクチェンゲゼル			
(85)翻訳文提出日 令和6年9月25日(2024.9.25)			シャフト			
(86)国際出願番号 PCT/EP2023/055735			スイス国, ツェーハー ー 6 3 4 0 パー			
(87)国際公開番号 WO2023/180062			ル, ツガーシュトラーセ 5 0			
(87)国際公開日 令和5年9月28日(2023.9.28)			(74)代理人 100099759			
(31)優先権主張番号 17/704,695			弁理士 青木 篤			
(32)優先日 令和4年3月25日(2022.3.25)			(74)代理人 100123582			
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 三橋 真二			
米国(US)			(74)代理人 100123593			
(81)指定国・地域 AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ			弁理士 関根 宣夫			
,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),			(74)代理人 100208225			
EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(			弁理士 青木 修二郎			
AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,			(74)代理人 100217179			
FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV			弁理士 村上 智史			
最終頁に続く			最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 未硬化セメント組成物を処理する方法、そのような方法で使用される混合剤及びそのような方法によって製造される固体顆粒の使用

(57)【要約】

本発明は、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを処理する方法及びそのような方法で利用されるのに好適な混合剤に関する。本発明の混合剤は、変性デンプン及び糖を含む。本発明は、そのような方法によって得られる固体顆粒及びこのようにして得られる固体顆粒を利用する生コンクリート又はモルタルにも関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを処理する方法であって、以下の工程：

- (a) 未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを提供すること、
- (b) 変性デンプン及び糖を含む混合剤を提供すること、
- (c) 前記未硬化セメント組成物及び前記混合剤を混合して凝固材料を形成すること、
- (d) (c) の下で得られた前記凝固材料を貯蔵設備に排出すること、
- (e) 前記凝固材料を乾燥させて固体顆粒を形成すること、及び、
- (f) 任意選択的に、前記乾燥された固体顆粒を異なる粒径の画分に分離すること、

を含む方法。

10

【請求項 2】

工程 (b) で提供された前記混合剤は、変性デンプン及び糖から本質的になることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記混合剤は、70～80 重量%の変性デンプン及び20～30 重量%の糖から本質的になることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記変性デンプンは、アクリル酸及びアクリルアミドでグラフトされたデンプンのコポリマーであることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記糖は、スクロースであることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記固体顆粒を破碎及び／又は細碎する工程を更に含むことを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記破碎及び／又は細碎は、CO₂の雰囲気下で行われることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

少なくとも1種のセメント及び骨材を含むコンクリート又はモルタル混合物であって、骨材の総重量の少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも75重量%、更により好ましくは少なくとも90重量%、特に少なくとも99重量%は、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法で得られる固体顆粒である、コンクリート又はモルタル混合物。

30

【請求項 9】

未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを処理する方法で使用するための混合剤であって、

- (a) 変性デンプン、及び、
- (b) 糖

を含む混合剤。

40

【請求項 10】

変性デンプン及び糖から本質的になることを特徴とする、請求項 9 に記載の混合剤。

【請求項 11】

70～80 重量%の変性デンプン及び20～30 重量%の糖から本質的になることを特徴とする、請求項 9 又は 10 に記載の混合剤。

【請求項 12】

前記変性デンプンは、アクリル酸及びアクリルアミドでグラフトされたデンプンのコポリマーを有するデンプンのグラフトコポリマーであることを特徴とする、請求項 9～11 のいずれか一項に記載の混合剤。

50

【請求項 1 3】

前記糖は、スクロースであることを特徴とする、請求項 9 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の混合剤。

【請求項 1 4】

1 成分混合剤であることを特徴とする、請求項 9 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の混合剤。

【請求項 1 5】

多成分、特に 2 成分混合剤であることを特徴とする、請求項 9 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の混合剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを処理する方法に関する。未硬化セメント組成物は、本発明の方法で固体顆粒を形成するために凝固及び乾燥され、それにより粒状の再使用可能な材料をもたらす。本発明は、特に、作業指示が完了した後に残され得るか又は規格外である未硬化の残存コンクリート又はモルタルを処理するために使用され得る。本発明は、そのような方法で使用される混合剤及びそのような方法によって製造される固体顆粒の使用にも関する。

【背景技術】

【0002】

製造される任意のコンクリートの 1 % は、元々意図されるように使用することができないと推定される。例えば、届けられる量が需要量を超過し得るか、又は製造されるコンクリートの品質が規格を満たさない。結果は、製造されるコンクリートが意図される用途で使用できないことである。そのようなコンクリートは、通常、コンクリート工場に戻され、工場では、それは、更なる使用にかけられ得るか又は様々な方法で再処理される。例えば、標準要素が製造され得るか、又はコンクリートは、広げて硬化後に再細砕し、次いで再び使用することができる。コンクリートを水で洗浄することも可能であり、そのプロセスにおける砂などの非反応性成分は、セメントペーストから分離される。次いで、これらの成分は、生コンクリートを製造するために再使用され得る。

【0003】

しかしながら、標準コンクリート要素の製造、例えばそのような要素の必要性は、常に存在するわけではない。硬化したコンクリートの再細砕は、大量のエネルギーを必要とし、同時にかなりの量の粉塵及び騒音が発生する。これは、戻りコンクリートの処理をむしろ魅力のないものにしている。

【0004】

戻りコンクリートを凝固させて固体顆粒を形成することも提案されている。この目的に向けて、依然として湿潤状態である間に混合剤が戻りコンクリートに添加される。これらの混合剤は、例えば、生コンクリートのための骨材として再使用することができる硬い顆粒に湿潤コンクリートを変換する。好適な混合剤は、戻りコンクリートを含有するミキサー車に直接添加される。典型的な混合剤は、戻りコンクリートから遊離水を吸収し、膨張し、それにより混合物のセメント及びより細かい画分を組み込んでいる塊を形成する。ミキサー車ドラムの回転で、これらの塊は、より粗い骨材を覆い、可変の厚さの層を形成する。結果は、戻りコンクリートが凝固し、中心コアを構成する骨材と、塊によって形成された外側コーティングとによってそれぞれ形成された様々なサイズの多数の顆粒に変換される。フレッシュ凝固材料は、蓄積されるのに十分にコンパクトであり、セメント水和及び硬化反応を完了するために貯蔵される。硬化すると、戻りコンクリートから製造された粒状材料は、例えば、路床材料フレッシュ骨材に部分的又は全体的に取って代わる、生コンクリートを製造するためのリサイクル骨材として再使用することができる。

【0005】

例えば、国際公開第 2 0 1 2 / 0 8 4 7 1 6 号パンフレットは、瞬結促進剤及び超吸収

10

20

30

40

50

性ポリマーを湿潤セメント組成物に添加することを含む、戻りコンクリートからの顆粒の製造方法を記載している。しかしながら、この方法は、多くの場合、得られた顆粒の粘性という問題を有する。

【0006】

国際公開第2016/071298号パンフレットは、水吸収剤及び結晶化不活性化剤を湿潤セメント組成物に添加することと、粒状材料が形成されるまで混合することとを含む、戻りコンクリートからの顆粒の製造方法を記載している。水吸収剤には、天然又は合成であり得る超吸収性ポリマー及びフィロケイ酸塩、特にバーミキュライトが含まれる。引用された結晶化不活性化剤には、乳酸、クエン酸及びリンゴ酸が含まれる。

【0007】

米国特許出願公開第2018/0162774号明細書は、変わりやすいセメント質混合物からの骨材の製造方法に関する。セルロース、キトサン、コラーゲン、ポリアクリルアミド及びポリアクリルアミドとポリアクリル化合物とのコポリマー、ポリアミン、ポリビニルアルコール、多糖類、乳酸、メタクリル酸、メタクリレート、ヒドロキシエチル、エチレングリコール、エチレンオキシド、アクリル酸からなる群から選択されるペレット化剤、無機凝集剤並びに無機凝固剤が開示されている。残念ながら、米国特許出願公開第2018/0162774号明細書は、ペレット化剤の最適化に関して詳述していない。

【0008】

米国特許出願公開第2020/0094263号明細書は、戻りコンクリートからの骨材の製造方法にも関する。有機又は無機凝集剤を戻りコンクリートに添加することが提案されており、その有機凝集剤は、アニオン性及びカチオン性高分子電解質又はセルロース及びその誘導体並びにデンプン及びその誘導体などの高分子量多糖類からなり得る。また、米国特許出願公開第2020/0094263号明細書は、凝集剤の最適化に関して詳述していない。

【0009】

したがって、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを処理する最適な方法及びまたそのような方法で 사용할 ことができる混合剤の必要性が依然として存在する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の第1の目的は、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを処理する方法を提供することである。本発明の別の目的は、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを処理する方法で 使用されるのに好適な混合剤を提供することである。特に、そのような方法及び混合剤は、多くの異なるタイプの戻りコンクリート、特にそのような戻りコンクリートを製造するために使用される多くの異なるタイプのポルトランドセメントに有用であるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

これら及び他の目的は、意外にも、変性デンプン及び糖を含む混合剤並びにそのような混合剤を用いる方法によって特に効率的な方法で解決された。これらは、独立請求項の主題である。

【0012】

本発明の混合剤の利点は、特に、

(i) それが効率的に未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを乾燥させること

、
(ii) それが、特に低いEHSリスク及びより低いエネルギー消費で容易に取り扱うことができる低い強度の固体顆粒につながること、

(iii) それが過剰供与された場合でもその性能を維持すること、

(iv) それが混合容器中に処理コンクリートの残渣を残さないこと

である。

10

20

30

40

50

【0013】

本発明の更なる態様は、更なる独立請求項の主題である。本発明の好ましい実施形態は、従属請求項の主題である。

【0014】

第1の態様では、本発明は、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを処理する方法であって、

- a) 未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを提供するステップと、
- b) 変性デンプン及び糖を含む混合剤を提供するステップと、
- c) 前記未硬化セメント組成物及び前記混合剤を混合して凝固材料を形成するステップと、
- d) c) の下で得られた凝固材料を貯蔵設備に排出するステップと、
- e) 前記凝固材料を乾燥させて固体顆粒を形成するステップと、
- f) 任意選択的に、前記乾燥された固体顆粒を異なる粒径の画分に分離するステップとを含む方法に関する。

10

【0015】

本発明の方法によって製造された固体顆粒は、例えば、リサイクル骨材として使用され得る。これは、そのような固体顆粒が前に使用された材料をベースとし、本発明の方法によって回収され、骨材としての再使用に供することができるためである。

【0016】

これに関連して、戻りコンクリートは、意図されたように使用されず、したがってリサイクルされなければならない未硬化セメント組成物を表すことを意図する。

20

【0017】

未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートは、これに関連して、セメント、骨材並びに任意選択的に添加剤及び／又は混合剤の水中のスラリーである。特に戻りコンクリートは、水と混合されたが、固まっていないか又は硬化していないコンクリート又はモルタルである。戻りコンクリートは、したがって湿潤状態にある。戻りコンクリート中のセメント、骨材、添加剤、混合剤及び水のいずれの量も、コンクリート及びモルタルで典型的に遭遇する比率内で変わり得る。異なるセメント、例えばポルトランドセメント及びアルミネートセメント並びに／又は異なる化学的性質及び／若しくは粒径の骨材の混合物が存在し得る。未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートは、特に過剰の材料又は規格外材料であり得る。未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートは、例えば、それが規格外であるため、製造拠点からリサイクリング拠点まで輸送される必要があるが、製造の場でリサイクルされる材料でもあり得る。

30

【0018】

本発明の方法は、何らかの理由で使用することができないが、依然として流動性があり、更に完全に固まっていない戻りコンクリート若しくはモルタル又は任意のタイプのコンクリート若しくはモルタルなどの任意のタイプの未硬化セメント質混合物にとって有効である。硬化させることができず、したがって本発明で使用することができないコンクリートの例は、現場で使用されなかった余分なコンクリート、間違った混合設計を有し、したがって使用されないモルタル若しくはコンクリート又は乏しい混合設計のためにそれらの特性を失ったコンクリート若しくはモルタルである。

40

【0019】

実施形態によれば、戻りコンクリートは、S1、S2、S3、S4若しくはS5のスランクラス又は標準EN 206-1:2000の表3及び6によればF1、F2、F3、F4、F5若しくはF6の流れクラスを有する。

【0020】

本発明の戻りコンクリートは、ポルトランドセメント、骨材及び0.2~0.9の水対セメントの重量比での水を含むことが特に好ましい。ポルトランドセメントは、標準ASTM 150-00に記載されるようなタイプI~タイプVのものであるか、又は標準EN 197-1に従ったタイプCEM Iのものである。当然のことながら、日本、中国

50

又はインド国標準などの他の国の標準に従っているポルトランドセメントも包含される。

【0021】

ステップb)で提供される混合剤は、変性デンプン及び糖を含む。混合剤は、追加の材料、特に水、充填材、殺生物剤、顔料、セメント硬化促進剤、セメント凝結遅延剤、可塑剤、流動化剤、レオロジー調整剤又はそれらの混合物を含み得る。好適な充填材は、好ましくは、炭酸カルシウム又は炭酸マグネシウム系充填材である。好適なセメント硬化促進剤は、好ましくは、アルカノールアミン、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、シリケート及びアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属水酸化物、炭酸水素塩、硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩又はチオ硫酸塩である。好適なセメント凝結遅延剤は、好ましくは、ヒドロキシカルボン酸又はホウ酸塩である。

10

【0022】

しかしながら、本発明の方法のステップb)で提供される混合剤は、変性デンプン及び糖から本質的になることが好ましい。

【0023】

実施形態によれば、本発明の方法のステップb)で提供される混合剤は、70～80重量%の変性デンプン及び20～30重量%の糖から本質的になる。

【0024】

これに関連して、変性デンプンは、天然又は合成デンプン、好ましくは天然デンプンから誘導される材料である。天然デンプンは、特に限定されず、例えばジャガイモデンプン、コーンスターチ、エンドウデンプン、米デンプン又は小麦デンプンであり得る。変性デンプンは、物理的、酵素的又は化学的に天然デンプンを処理してその特性を変えることによって調製される。本発明にとって有用な変性デンプンには、デキストリン、アルカリ性変性デンプン、漂白デンプン、酸化デンプン、酵素処理デンプン、リン酸デンプン、アセチル化デンプン、ヒドロキシプロピル化デンプン若しくはヒドロキシエチルデンプンなどのデンプンエーテル、カルボキシメチル化デンプン及びデンプンと有機モノマーとのコポリマーが含まれる。用語変性デンプンは、天然デンプンを含まず、且つまた変性デンプンと異なるバイオポリマーを含まない。特に用語変性デンプンは、セルロース又は変性セルロースを含まない。

20

【0025】

デンプンの非常に好ましい変性は、デンプンを有機モノマーでグラフトすることである。好適な有機モノマーは、エチレン性不飽和モノマー、例えばスチレン、ブタジエン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のエステル、(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル若しくはパーサチック酸ビニルなどのビニルアルコールのエステルである。好ましくは、そのような変性デンプンは、天然デンプンから及びエチレン性不飽和モノマーを使用してグラフトすることによって調製される。グラフト化は、例えば、照射又は好適なラジカル開始剤の効果によるデンプン上でのラジカルの生成(「grafting from」法)によって出発することができる。グラフト化は、開環重合(「grafting from」法)、重縮合(「grafting from」法)又はエステル化(「grafting to」法)によって及びグラフト化剤として異なるモノマー若しくはポリマーを使用して達成することもできる。好適なプロセスは、J. Meimoun et alによる論文「Modification of starch by graft copolymerization」(Wiley-VCH, Starch/Staerke, Vol 70, 2018)に記載されている。そのようなプロセスで得られた変性デンプンは、グラフトコポリマーの層で覆われたデンプン顆粒を含有し得るか又は架橋ネットワーク構造物若しくは骨材を含有し得る。グラフト率及び架橋度は、重合反応の慎重な制御によって調整することができる。

30

40

【0026】

本発明の非常に好ましい実施形態によれば、変性デンプンは、アクリル酸及びアクリルアミドでグラフトされたデンプンのコポリマーである。これに関連して、変性デンプンは、エチレン性不飽和モノマー、特にアクリル酸及びアクリルアミドでグラフトされたデン

50

ブンの架橋ネットワークであることが好ましい。

【0027】

酸性官能基でグラフトされたデンプンのコポリマー、特にアクリル酸及びアクリルアミドでグラフトされたデンプンのコポリマーは、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属塩基で、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は水酸化カルシウムで部分的に又は完全に中和することができる。

【0028】

これに関連して、糖は、少なくとも6C原子の炭水化物である。好適な糖は、特にアルドース又はケトース型のヘキソースである。好適な糖は、アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース及びフルクトースである。他の好適な糖は、ヘキソースの二量体、特にアロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース及びフルクトースの二量体である。ヘキソースの好適な二量体は、特にセロビオース、イソマルトース、イソマルツロース、ラクトース、ラクツロース、マルトース、マルツロース、メロビオース及びスクロースである。

10

【0029】

本発明の特に好ましい実施形態によれば、糖は、スクロースである。しかしながら、上に列挙されたような糖のいずれも十分であろう。

【0030】

本発明の方法のステップa)における、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートは、最も典型的には、コンクリートミキサー車で提供される。しかしながら、コンクリートの混合に好適な任意の他の装置でも提供され得る。混合装置には、従来のコンクリート車の回転ドラム、パドルミキサー、ディスクペレタイザー、ドラムペレタイザー、ピンミキサー凝集装置、リボンブレンダー、プラネタリーミキサー、H o b a r t ミキサー、ポータブルコンクリートミキサー、混合バケツ、ジェットミキサー、スクリュミキサー、オーガーミキサー、水平シングルシャフトミキサー、垂直シャフトミキサー、リボンブレンダー及びオービタルミキサーが含まれるが、それらに限定されない。インテンシブ混合に好適な混合装置が好ましい。

20

【0031】

本発明の方法のステップb)における混合剤は、一成分混合剤として又は多成分、特に2成分混合剤として提供され得る。1成分混合剤は、混合剤の全ての原料を1つの容器中に含有する。多成分混合剤は、多数の、好ましくは2つの空間的に分離された容器中に混合剤の原料を含有する。したがって、本発明の方法のステップb)では、混合剤の全ての原料を同時に提供することが可能である。これは、混合剤の全ての原料が同時に未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートに添加されることを意味する。これが典型的には好ましい。しかしながら、先ず、変性デンプンを未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートに添加し、次に後の時点で糖を添加することも可能である。

30

【0032】

本発明の混合剤は、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートの0.5~5kg/m³、好ましくは1~3.5kg/m³の範囲で供与され得る。例えば、より高い流動性の戻りコンクリートは、より多い量の混合剤を必要とするであろう。本発明の混合剤は、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートが多量の水を含有する場合にも有効であることが分かった。多量の水は、0.6超の水対セメントの重量比での水であり、0.8又は0.9ほどに高い可能性がある。

40

【0033】

本発明の方法のステップc)において、上で記載されたような未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリート及び混合剤の混合は、上で記載された混合装置のいずれか中で又はインテンシブ混合に好適な任意の他の混合装置中で行われ得る。

【0034】

本発明の特に好ましい実施形態によれば、ステップc)における混合は、従来のコンク

50

リート車の回転ドラム中で行われる。例えば、本発明の混合剤を建築現場で従来のコンクリート車の回転ドラム中に戻り、コンクリートに添加することが可能である。次いで、混合は、コンクリート車を運転してプラントに戻る間に行われ得、戻りコンクリートは、プラントに到着時に凝固している。同様に、本発明の混合剤をプラント、例えばコンクリート計量設備で従来のコンクリート車の回転ドラム中に戻り、コンクリートに添加することが可能である。戻りコンクリートが、プラントで、例えばコンクリート計量設備で、コンクリート車から混合装置、特に上で記載されたような混合装置中にも排出され得る。

【0035】

本発明の方法のステップc) で必要とされる混合時間は、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートのタイプ及び混合剤の測定量に依存する。

10

【0036】

混合時間は、20秒～15分、好ましくは1分～10分、最も好ましくは2分～5分の範囲であり得る。より短い時間は、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを完全に凝固させないが、より長い時間は、非効率的であり、混合物が再集塊することを引き起こす。

【0037】

コンクリート車の回転ドラム中で戻りコンクリートを本発明の混合剤と混合する場合、ドラムは、混合の継続期間中は最高速度で回転させなければならない。

【0038】

本発明の方法のステップc) 中に、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートは凝固材料を形成する。ステップc) は、全ての未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートが凝固したときに終わることができる。

20

【0039】

次いで、生成した凝固材料は、ミキサー、特にコンクリートミキサー車の回転ドラムから貯蔵設備に排出され得る。貯蔵設備は、地面であり得、凝固材料は、地面に排出されて材料の山又は層を形成する。

【0040】

凝固材料又は固体顆粒は、コンクリートのための他の一般的な骨材として貯蔵することができる。

【0041】

次いで、凝固材料は、固体顆粒を形成するために本発明の方法のステップe) で乾燥される。必要とされる乾燥時間は条件に依存する。特に、乾燥ステップの継続時間は、凝固材料が乾燥されている温度に従って調整されなければならない。典型的な乾燥時間は、5時間～24時間である。凝固材料は、大気圧下及び -10°C ～ $+100^{\circ}\text{C}$ の温度で乾燥され得る。凝固材料は、任意の湿度及び 100°C を超えない温度で風乾されるか又はオーブンを使用して乾燥され得る。大気圧及び $+5^{\circ}\text{C}$ ～ $+45^{\circ}\text{C}$ の温度が非常に好ましい。

30

【0042】

凝固材料又は固体顆粒は、それらがその後乾燥状態のままである限り、投下にさらすことができる。凝固材料は、突然の水分損失及びクラッキングを回避するために、水を吹き付ける又は振りかけることもできる。

40

【0043】

本発明の方法の乾燥ステップe) 後、固体顆粒は、それらが建設車両によって貯蔵エリアに輸送されることを可能にするのに十分な機械的強度を得ている。

【0044】

本発明の固体顆粒は、例えばフロントローダー又はクラッシャーによって容易に粉々にされ得る。

【0045】

本発明の方法は、任意選択的に、前記乾燥された固体顆粒を異なる粒径の画分に分離するステップを含み得る。

【0046】

50

実施形態によれば、異なる粒径の画分は、 $0.063 \sim 4 \text{ mm}$ 、 $4 \sim 8 \text{ mm}$ 及び $6 \sim 16 \text{ mm}$ の画分である。異なる粒径の他の画分は、 $0.063 \sim 4 \text{ mm}$ 、 $4 \sim 16 \text{ mm}$ 及び $16 \sim 32 \text{ mm}$ である。異なる粒径の更に他の画分は、 $0 \sim 2 \text{ mm}$ 、 $2 \sim 8 \text{ mm}$ 、 $8 \sim 16 \text{ mm}$ 又は $8 \sim 32 \text{ mm}$ である。異なる粒径の更に他の画分は、 $0 \sim 4 \text{ mm}$ 、 $4 \sim 8 \text{ mm}$ 、 $8 \sim 16 \text{ mm}$ 、 $16 \sim 32 \text{ mm}$ である。異なる粒径の更に他の画分は、 $0.063 \sim 0.125 \text{ mm}$ 、 $0.125 \sim 0.25 \text{ mm}$ 及び $0.25 \sim 0.355 \text{ mm}$ である。異なる粒径の更に他の画分は、 $0.08 \sim 0.16 \text{ mm}$ 、 $0.16 \sim 0.50 \text{ mm}$ 、 $0.50 \sim 1.0 \text{ mm}$ 、 $1.0 \sim 1.60 \text{ mm}$ 及び $1.60 \sim 2.0 \text{ mm}$ である。異なる粒径の更に他の画分は、 $63 \sim 300 \mu\text{m}$ 、 $100 \sim 600 \mu\text{m}$ 、 $500 \sim 1200 \mu\text{m}$ 、 $900 \sim 1500 \mu\text{m}$ である。

10

【0047】

実施形態によれば、分離は、濾過、ふるい分け、沈降、密度分離、遠心分離及び／又は例えばサイクロンでの空気ふるい分けによって行われる。

【0048】

分離は、例えば一般的な工業振動、回転又はサイクロンふるいを使用して、ふるいにかけることによって行うことができる。そのような分離は、あらかじめ選ばれた粒径に基づいて固体顆粒を分離することができる。分離器は、可変のジオメトリー及び穴寸法のプラスチック又は金属製であり得る。分離された材料の品質は、ふるい中の固体顆粒の流れに向流の空気流が、ふるい分けプロセスの間ずっと流されている場合に更に向上する。空気の作用は、固体顆粒の表面を更に乾燥させるように設計されている。空気の流れは、冬季及び寒冷地で材料の乾燥を容易にするために空気を加熱することもできる換気システムによってもたらすことができる。

20

【0049】

実施形態によれば、サイズ分離システムの出口で、生成した異なる粒径の画分は、貯蔵所に直接送られる。典型的には 5 mm よりも大きいものである、本発明による方法によって製造された材料の表面は、乾燥しており、同じ粒径特性を有する天然の骨材と一緒に直接貯蔵することができる。 5 mm よりも小さい、微細画分は、砂貯蔵所に直接送られるのに十分に凝集性があり、貯蔵所でそれは既に貯蔵されていた材料の塊中に分散される。貯蔵前のフレッシュ状態での取扱いを改善するために、製造されたばかりの微細画分は、十分な量の乾燥砂又は以前に製造された既に硬化した微細材料と任意選択的に混合することができる。

30

【0050】

本発明による未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを処理する方法は、不連続的又は連続的のいずれかで行うことができる。不連続的プロセスは、少量の未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを処理するのに特に好適である。より多い量については、連続プロセスがより有利である。

【0051】

実施形態によれば、本発明の方法は、固体顆粒を破碎及び／又は細碎するステップを更に含み得る。

【0052】

好適なクラッシャーは、例えば、ジョークラッシャーである。細碎するための好適なミルについての例は、垂直ローラーミル、水平ローラーミル、ボールミル又は攪拌ミルである。

40

【0053】

更なる実施形態によれば、破碎及び／又は細碎は、 CO_2 の雰囲気下で行われる。

【0054】

CO_2 の雰囲気下での固体顆粒の破碎及び／又は細碎は、それらに含有されるセメント質材料の炭酸化につながるであろう。

【0055】

特に、本明細書で用いられるような「炭酸化」は、化合物への二酸化炭素の組み込み又

50

は二酸化炭素と母材との化学反応を意味する。したがって、「炭酸化」は、特に、出発原料と二酸化炭素との反応を意味する。例えば、カルシウム、シリケート及びアルミニウム水和物から本質的になるポルトランドセメントは、二酸化炭素と反応して対応する炭酸塩を形成することができる。

【0056】

斬新的な炭酸化は、pH値の低下によって測定することができる。

【0057】

固体粒状材料の炭酸化は、環境からのCO₂の結合を可能にし、こうして、固体顆粒の環境フットプリントを改善する。更に、細砕がCO₂の雰囲気下で行われ場合、細砕中、骨材は、特にきれいな状態において、こうしてフレッシュの未使用骨材に似ている状態で固体粒状材料から回収され得ることが分かった。これは、炭酸化材料バインダーが骨材の表面から除去されるのがより容易であるためである。

10

【0058】

細砕ステップ前及び／又は中に固体顆粒を炭酸化することが可能である。しかしながら、炭酸化は、細砕ステップ中に行われることが好ましい。これは、炭酸化材料がより容易に細砕中に骨材から除去され、それにより順繰りに炭酸化及びより容易に除去されるフレッシュの未炭酸化表面を解放するためである。骨材の浄化は、したがって、非常に効率的に達成される。

【0059】

別の態様では、本発明は、上で記載されたような方法で得られる固体顆粒にも関する。これに関連して、用語固体顆粒は、上で記載されたように、任意選択的に破碎及び／又は細砕される乾燥粒状材料を表す。換言すれば、これに関連して、用語固体顆粒は、ステップe)若しくはステップf)が存在する場合にはステップf)において又は存在する場合には乾燥固体顆粒の追加の破碎及び細砕後に得られた固体顆粒を指す。上で説明されたように、本発明の方法で得られた固体顆粒は、例えば、リサイクル骨材として使用され得る。

20

【0060】

上で記載されたような任意の実施形態及び／又は好ましい特徴は、この態様にも関連する。

【0061】

本発明の方法で得られた固体顆粒は、生コンクリート又はモルタルを調製するために使用され得る。前に決して使用されていない骨材である、フレッシュ骨材を、本発明の固体顆粒で置き換えることが可能である。上で記載されたような方法で得られた固体顆粒は、コンクリート又はモルタル配合物中の骨材の総重量の少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも75重量%、更により好ましくは少なくとも90重量%、特に少なくとも99重量%を構成し得る。

30

【0062】

本発明は、したがって、少なくとも1つのセメント及び骨材を含むコンクリート又はモルタル混合物であって、骨材の総重量の少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも75重量%、更により好ましくは少なくとも90重量%、特に少なくとも99重量%は、本発明の方法で得られた固体顆粒である、コンクリート又はモルタル混合物にも関する。

40

【0063】

更に別の態様では、本発明は、未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートを処理する方法で使用するための混合剤であって、

- a) 変性デンプン、及び
- b) 糖

を含む混合剤にも関する。

【0064】

上で記載されたような任意の実施形態及び／又は好ましい特徴は、この態様にも関連す

50

る。

【0065】

特に、本発明の混合剤は、変性デンプン及び糖から本質的になり、好ましくは70～80重量%の変性デンプン及び20～30重量%の糖から本質的になる。

【0066】

これに関連して、変性デンプンは、天然又は合成デンプンから、好ましくは天然デンプンから誘導される材料である。天然デンプンは、特に限定されず、例えば、ジャガイモデンプン、コーンスターチ、エンドウデンプン、米デンプン又は小麦デンプンであり得る。変性デンプンは、物理的、酵素的又は化学的に天然デンプン进行处理してその特性を変えることによって調製される。本発明にとって有用な変性デンプンには、デキストリン、アルカリ性変性デンプン、漂白デンプン、酸化デンプン、酵素処理デンプン、リン酸デンプン、アセチル化デンプン、ヒドロキシプロピル化デンプン若しくはヒドロキシエチルデンプンなどのデンプンエーテル、カルボキシメチル化デンプン及びデンプンと有機モノマーとのコポリマーが含まれる。用語変性デンプンは、天然デンプンを含まず、且つまた変性デンプンと異なるバイオポリマーを含まない。特に用語変性デンプンは、セルロース又は変性セルロースを含まない。

10

【0067】

デンプンの非常に好ましい変性は、デンプンを有機モノマーでグラフトすることである。好適な有機モノマーは、エチレン性不飽和モノマー、例えばスチレン、ブタジエン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のエステル、(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル若しくはパーサチック酸ビニルなどのビニルアルコールのエステルである。好ましくは、そのような変性デンプンは、天然デンプンから及びエチレン性不飽和モノマーを使用してグラフトすることによって調製される。グラフト化は、例えば、照射又は好適なラジカル開始剤の効果によるデンプン上でのラジカルの生成(「grafting from」法)によって出発することができる。グラフト化は、開環重合(「grafting from」法)、重縮合(「grafting from」法)又はエステル化(「grafting to」法)によって及びグラフト化剤として異なるモノマー若しくはポリマーを使用することによって達成することもできる。好適なプロセスは、J. Meimoun et alによる論文「Modification of starch by graft copolymerization」(Wiley-VCH, Starch/Staerke, Vol. 70, 2018)に記載されている。そのようなプロセスで得られた変性デンプンは、グラフトコポリマーの層で覆われたデンプン顆粒を含有し得るか又は架橋ネットワーク構造物又は骨材を含有し得る。グラフト率及び架橋度は、重合反応の慎重な制御によって調整することができる。

20

30

【0068】

本発明の非常に好ましい実施形態によれば、変性デンプンは、アクリル酸及びアクリルアミドでグラフトされたデンプンのコポリマーである。これに関連して、変性デンプンは、エチレン性不飽和モノマー、特にアクリル酸及びアクリルアミドでグラフトされたデンプンの架橋ネットワークであることが好ましい。

【0069】

酸性官能基でグラフトされたデンプンのコポリマー、特にアクリル酸及びアクリルアミドでグラフトされたデンプンのコポリマーは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩基で、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は水酸化カルシウムで部分的に又は完全に中和することができる。

40

【0070】

これに関連して、糖は、少なくとも6C原子の炭水化物である。好適な糖は、特にアルドース又はケトース型のヘキソースである。好適な糖は、アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース及びフルクトースである。他の好適な糖は、ヘキソースの二量体、特にアロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース及びフルクトースの二量体

50

である。ヘキソースの好適な二量体は、特にセロビオース、イソマルトース、イソマルツロース、ラクトース、ラクツロース、マルトース、マルツロース、メロビオース及びスクロースである。

【0071】

本発明の特に好ましい実施形態によれば、糖は、スクロースである。

【0072】

本発明の混合剤は、1成分混合剤として又は多成分、特に2成分混合剤として提供され得る。1成分混合剤は、混合剤の全ての原料を1つの容器中に含有する。好適な容器は、水溶性バッグ、例えばポリビニルアルコールから製造されたバッグであり得る。これは、パッケージングが除去されなければならないことがないという利点を有する。混合剤は、依然として包装されている間及びパッケージングと一緒に未硬化セメント組成物、特に戻りコンクリートに添加することができる。多成分混合剤は、多数の、好ましくは2つの空間的に分離された容器中に混合剤の原料を含有する。1成分混合剤は、全ての原料が正確な量でプレミックスされるという及び用量の誤りが起こり得ないという利点を有する。多成分、特に2成分組成物は、個々の構成要素の比率が、特定の要件への対応として容易に調整され得るという利点を有する。

【0073】

本発明の混合剤は、様々な組成のセメントで特に有効であることが分かった。特に、本発明の混合剤は、高含有量の C_3A （アルミン酸三カルシウム、 $3CaO \cdot Al_2O_3$ ）を有するポルトランドセメントで有効である。これに関連して、 C_3A の高含有量は、セメントの総乾燥重量に対して4重量%以上、好ましくは7重量%以上、特に11重量%以上の含有量である。上限は、20重量%であり得る。したがって、 C_3A は、セメントの総乾燥重量に対して4~20重量%、好ましくは7~20重量%、特に11~20重量%の量でセメント中に含有され得るであろう。本発明に従っていない混合剤は、そのような量の C_3A が存在する場合に効果が低い。

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】実施例1~2について記載されるような方法で得られた固体顆粒を示す。このタイプの顆粒は、実施例1に記載されるように容易に破碎することができる。破碎の結果は、図1の左に示される。図1に示されるような結果は、顆粒の「コンパクト性」について「1」及び顆粒の「破碎性」について「1」で格付けされる。

【図2】実施例2~3について記載されるような方法で得られた固体顆粒を示す。このタイプの顆粒は、実施例1に記載されるように破碎することができる。破碎の結果は、図2の左に示される。図2に示されるような結果は、顆粒の「コンパクト性」について「2」及び顆粒の「破碎性」について「2」で格付けされる。

【図3】実施例3~7について記載されるような方法で得られた固体顆粒を示す。このタイプの顆粒は、実施例1に記載されるように破碎することがほとんどできない。破碎の結果は、図3の左に示される。図3に示されるような結果は、顆粒の「コンパクト性」について「3」及び顆粒の「破碎性」について「3」で格付けされる。

【図4】実施例2~4について記載されるような方法で得られた固体顆粒を示す。このタイプの顆粒は、実施例1に記載されるように破碎することができない。破碎の結果は、図4の左に示される。図4に示されるような結果は、顆粒の「コンパクト性」について「c」及び顆粒の「破碎性」について「測定できない」で格付けされる。

【図5】貯蔵設備に排出された固体顆粒の山を示す。固体顆粒は、表7の実施例F1（Capitol）に記載されるように調製された。

【発明を実施するための形態】

【0075】

以下の実施例は、本発明の更なる実施形態を当業者に提供する。それらは、本発明の範囲を限定することを意図しない。

【実施例】

【0076】

以下の原材料を使用した。

Modデンプン：変性デンプン；アクリル酸カリウム塩及びアクリルアミドでグラフトされたデンプン（CAS 119131-19-0）。

デンプン：ジャガイモデンプン、未変性

セルロース：カルボキシメチルセルロース（Mw 50,000 g/mol）

スクロース：Sigma Aldrich；99.5%超純度

グルコース：D（+）-グルコース；Sigma-Aldrich；99%超純度

グルコネート：D-グルコン酸ナトリウム；Sigma-Aldrich；99%超純度

クエン酸：Sigma Aldrich；99.5%超純度

もみ殻：Pillowganic；Horticulture Garden

【0077】

以下の混合剤F1～F31を、目視により均質な粉末が得られるまで以下の表1の原料を混合することによって調製した。

【0078】

【表1】

表1: 調製される混合剤(g単位での全ての数)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Modデンプン	100			70	70	75	80		
デンプン			70						
セルロース								75	77
スクロース		100	30		30	25	20	25	23
グルコース				30					

【0079】

【表2】

表1 続き

	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17
Modデンプン	75	75	75				75	
セルロース				75	67	75		75
スクロース							18	18
グルコネート	25			25				
クエン酸		25			33			
SHMP			25			25		
もみ殻							7	7

【0080】

以下の組成のポルトランドセメントタイプI（ASTM 150-00）を使用した。

【0081】

10

20

30

40

50

【表 3】

表2: セメントの相組成(乾燥セメント重量に対する重量%での)

		C3S	C2S	C3A	C4AF
セメント0	Holcim USA	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
セメント1	LafargeHolcim, Whitehall	48	17	11	8
セメント2	CalPortland, Mojave	57	15	4	11
セメント3	Lehigh Cement, Nazareth	57	13	9	8
セメント4	Capitol Cement	60	12	11	6

n.m.: 未測定

10

【0082】

実施例 1:

441. 6 g のポルトランドセメントタイプ I (表 3 に示されるようなタイプ)、358.8 g のコンクリート砂及び 1084.8 g の砂 # 3 を 1 分間 Hobart ミキサーで混合することによってモルタルを調製した。次いで、1.73 mL のポリカルボキシレート系流動化剤 (Sika Corp によって供給される Sikament 686) 及び水を添加して 0.5 の水対セメント重量比をもたらしした。次いで、Hobart ミキサーでの混合を 3 分間スピード # 1 で続行した。次いで、モルタルを、30 秒間スパチュラを用いて手動で混合した。次いで、以下の表 3 に示されるようなそれぞれの混合剤タイプ及び量を添加した。次いで、混合を更に 2 分間スピード # 1 で続行した。顆粒の形成は、明確に視認できた。

20

【0083】

ミニコーンを使用して標準 ASTM C143 / C143M に従ってスランブを混合剤の添加前にモルタルミックスに関して測定した。したがって、ミニコーンを非吸収性ベースプレート上に置き、次いでモルタルの等体積の 2 つの層中に埋めた。各層をスチール棒で 25 回平らにし、次いで最上部を切り取った。ミニコーンを 3 ~ 4 秒でゆっくり持ち上げ、スランブを測定した。スランブは、調製されたモルタルの類似の混合質についての指標である。顆粒のコンパクト性及び破碎性を、目視格付けスキームに従って格付けした (図 1 ~ 4 を参照されたい)。コンパクト性は、混合の終わりに固体顆粒の形成直後に判断した。破碎性判断については、顆粒の形成されたブロックを 20 ~ 23 °C / 10 % r.h. で 24 h 乾燥させ、次いでハンマーを用いて一撃で破碎することを意図された。1 の格付けは、非常に良好であり、2 の格付けは、良好であり、3 の格付けは、不十分である。格付け「c」は、サンプルが硬化し、顆粒が形成されなかったことを意味する。

30

【0084】

40

50

【表 4】

表3: 実施例 1-1~1-12 (実施例1-3, 1-4, 1-6, 1-7, 1-8, 1-9, 1-10, 1-11は本発明に従っていない)

実施例	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
混合剤	A5	A6	A8	A13	A7	A10	A11	A12
セメント	0	0	0	0	0	0	0	0
用量[kg/m ³]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
初期スランプ[cm]	10	9.5	9.5	10	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
コンパクト性*	3	1	3	c	c	3	3	c
破碎性**	2	1	2	3	3	2	2	n.m.

n.a.: 該当なし

n.m.: 測定できない

10

【0085】

【表 5】

20

表3 続き

実施例	1-9	1-10	1-11	1-12
混合剤	A1	A2	A3	A4
セメント	4	4	4	4
用量[kg/m ³]	1.2	1.2	1.2	1.2
初期スランプ[cm]	10.2	10.2	10.2	10.2
コンパクト性*	c	dnc	c	3
破碎性**	n.m.	dnc	3	2

dnc: 凝固しない

n.m.: 測定できない

30

【0086】

コンパクト性及び破碎性の低い格付けが望ましい。したがって、表3から、混和剤A6が最良に機能することが明らかである。

【0087】

実施例2:

22.23kgの砂、29.8kgの砂利及び9.23kgの水を45秒間コンクリートスチールドラム電動ミキサーで混合することによってコンクリートを調製した。次いで、10.26kgのポルトランドセメントタイプI（表4に示されるようなタイプ）を添加し、混合を1分間続行した。次に、40mLのポリカルボキシレート系流動化剤（S i

50

k a C o r p によって供給される S i k a m e n t 6 8 6) 及び 1 . 0 3 k g の水を添加して 0 . 5 の水対セメントの重量比をもたらしした。次いで、混合を 3 分 1 5 秒間続行した。次に、以下の表 4 に示されるようなそれぞれの混合剤タイプ及び量を添加した。次いで、混合を更に 2 分間続行した。顆粒の形成は、明確に視認できた。

【 0 0 8 8 】

スランプ、コンパクト性及び破碎性を実施例 1 に記載されるように測定した。

【 0 0 8 9 】

【表 6】

表4: 実施例2-1～2-5 (実施例2-3, 2-4, 2-5は本発明に従っていない)

実施例	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
混合剤	A5	A6	A8	A13	A14
セメント	Holcim	Holcim	Holcim	Holcim	Holcim
用量[kg/m ³]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
初期スランプ[cm]	19.7	19.7	20.3	19.7	19.1
コンパクト性*	3	2	2	c	3
破碎性	n.m.	1	2	n.m.	n.m.

n.m.: 測定できない

【 0 0 9 0 】

実施例 3 :

実施例 3 のコンクリートを実施例 2 と同じ方法で調製した。実施例 3 について、異なる供給業者からのポルトランドセメントを試験した。ポルトランドセメント、混和剤のタイプ及び混和剤用量を下表 5 ～ 8 に示す。得られた結果も下表 5 ～ 8 に示す。

【 0 0 9 1 】

【表 7】

表5: 実施例3-1～3-3 (実施例3-1は本発明に従っていない)

実施例	3-1	3-2	3-3
添加剤	A8	A6	A16
セメント	1	1	1
用量 [kg/m ³]	1.2	1.8	1.8
初期スランプ [cm]	21	20.3	21
コンパクト性*	3	2	2
破碎性	2	2	2

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

50

【表 8】

表6: 実施例3-4～3-6 (実施例3-4は本発明に従っていない)

実施例	3-4	3-5	3-6
添加剤	A8	A6	A16
セメント	2	2	2
用量[kg/m ³]	1.2	1.8	1.8
初期スランプ[cm]	21	21	21
コンパクト性*	2	2	2
破砕性	2	2	2

10

【0093】

【表 9】

表7: 実施例3-7～3-9 (実施例3-7は本発明に従っていない)

実施例	3-7	3-8	3-9
添加剤	A8	A6	A16
セメント	3	3	3
用量[kg/m ³]	1.2	1.8	1.8
初期スランプ[cm]	20.3	20.3	20.3
コンパクト性*	3	2	3
破砕性	3	1	3

20

【0094】

【表 10】

表8: 実施例3-10～3-13 (本発明に従っていない実施例3-10)

実施例	3-10	3-11	3-12	3-13
添加剤	A8	A6	A16	A17
セメント	4	4	4	4
用量[kg/m ³]	1.8	1.8	1.8	1.8
初期スランプ[cm]	19.7	19.7	20.3	20.3
コンパクト性*	c	1	2	3
破砕性	3	1	2	n.m.

40

50

【図面】
【図 1】

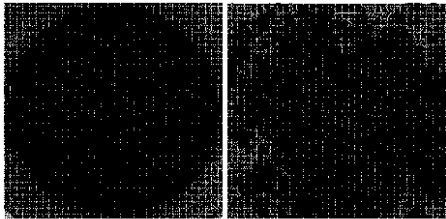


Fig. 1

【図 2】

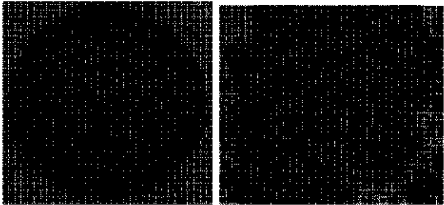


Fig. 2

10

【図 3】

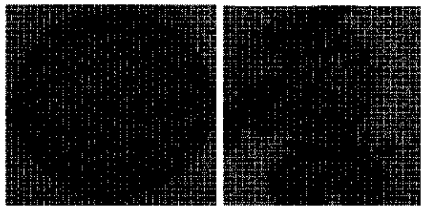


Fig. 3

【図 4】

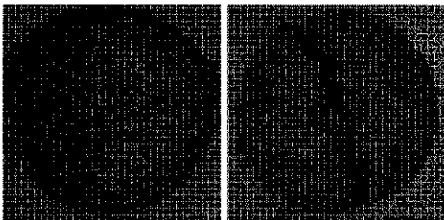


Fig. 4

20

【図 5】

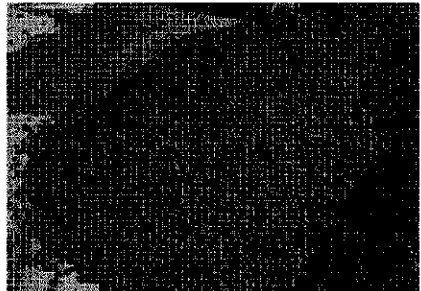


Fig. 5

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/055735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. **C04B18/02 C04B28/02 C04B40/00**
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2020/094263 A1 (FERRARI GIORGIO [IT] ET AL) 26 March 2020 (2020-03-26) cited in the application the whole document -----	1-15
X	JP 2008 063346 A (KOGA KAZUKI) 21 March 2008 (2008-03-21) paragraphs [0024], [0042] ----- -/-	9-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 2023

Date of mailing of the international search report

21/06/2023

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, Irene

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/055735

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JULIE MEIMOUN ET AL: "Modification of starch by graft copolymerization : Starch graft copolymerization", STARCH/STARKE, vol. 70, no. 1-2, 21 March 2017 (2017-03-21), page 1600351, XP055516683, DE ISSN: 0038-9056, DOI: 10.1002/star.201600351 the whole document -----	9-15
X	US 7 462 236 B2 (GRACE W R & CO [US]) 9 December 2008 (2008-12-09) column 5, lines 16-21 -----	9,10
X	CN 106 552 148 A (SICHUAN GUANGDA PHARMACEUTICAL CO LTD) 5 April 2017 (2017-04-05) paragraphs [0016], [0071] -----	9,10, 13-15
A	US 2020/282595 A1 (MONKMAN GEORGE SEAN [CA] ET AL) 10 September 2020 (2020-09-10) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2023/055735

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2020094263 A1	26-03-2020	AU 2018280764 A1 CA 3066508 A1 EP 3634641 A1 JP 7152427 B2 JP 2020528858 A US 2020094263 A1 WO 2018224523 A1	30-01-2020 13-12-2018 15-04-2020 12-10-2022 01-10-2020 26-03-2020 13-12-2018
JP 2008063346 A	21-03-2008	NONE	
US 7462236 B2	09-12-2008	AU 2004295325 A1 BR PI0417144 A CA 2547015 A1 CN 1890192 A EP 1689692 A1 HK 1099001 A1 JP 2007513043 A KR 20060109471 A MX 265704 B US 2007107638 A1 WO 2005054149 A1	16-06-2005 06-03-2007 16-06-2005 03-01-2007 16-08-2006 03-08-2007 24-05-2007 20-10-2006 06-04-2009 17-05-2007 16-06-2005
CN 106552148 A	05-04-2017	NONE	
US 2020282595 A1	10-09-2020	AU 2018288555 A1 AU 2022201059 A1 CA 3068082 A1 CL 2019003804 A1 EP 3642170 A1 JP 7273738 B2 JP 2020524103 A SG 11201912759R A US 2020282595 A1 WO 2018232507 A1	30-01-2020 10-03-2022 27-12-2018 17-07-2020 29-04-2020 15-05-2023 13-08-2020 30-01-2020 10-09-2020 27-12-2018

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100232895

弁理士 林 海藍

(72)発明者 アナ ジメネッツ

アメリカ合衆国, ニュー ジャージー 07070, ラザフォード, アイビー プレイス 38

(72)発明者 スベトラーナ レビティナ

アメリカ合衆国, ニュー ヨーク 11204, ブルックリン, ウェスト イレブンス ストリート 1514, アpartment イー3

(72)発明者 カイル ゴールドハンマー

アメリカ合衆国, ニュー ジャージー 07442, ポンプトン レイクス, コルファックス アベニュー 742

Fターム (参考) 4G112 PA02 PB16 PB20 PB39