

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-525652
(P2017-525652A)

(43) 公表日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C04B 28/02	(2006.01)	C O 4 B	28/02	4 G 0 5 6
C04B 24/28	(2006.01)	C O 4 B	24/28	Z 4 G 1 1 2
B28C 7/04	(2006.01)	B 2 8 C	7/04	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

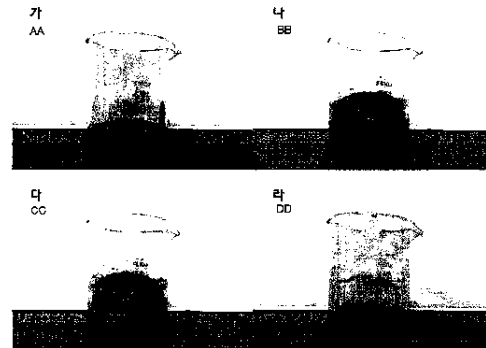
(21) 出願番号	特願2017-523754 (P2017-523754)	(71) 出願人	517016554 アイディーアイエヌ、カンパニー、リミテッド I D I N C O . , L T D 大韓民国テグ、スソング、ジボムーロ、 46ギル、16-13
(86) (22) 出願日	平成27年7月20日 (2015.7.20)	(74) 代理人	100091982 弁理士 永井 浩之
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月16日 (2017.1.16)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/007494	(74) 代理人	100082991 弁理士 佐藤 泰和
(87) 国際公開番号	W02016/013823	(74) 代理人	100105153 弁理士 朝倉 悟
(87) 国際公開日	平成28年1月28日 (2016.1.28)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0094774		
(32) 優先日	平成26年7月25日 (2014.7.25)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水硬性セメントを含む低い含水量の可塑性組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、水硬性セメントを含む低い含水量の可塑性組成物及びその製造方法に関するもので、本発明によれば、水硬性セメント、水、及び発泡性ポリウレタンの形成原料であるポリオールとイソシアネート化合物の流動性の均一な混合物の状態で、発泡性ポリウレタンの形成過程での発泡によって混合物中に使用された水の一部が分離除去されて、流動性を失い、可塑性を有することを特徴とする、水硬性セメントを含む低い含水量の可塑性組成物及びその製造方法が提供する。



AA...A
BB...B
CC...C
DD...D

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水硬性セメント、水、及び発泡性ポリウレタンの形成原料であるポリオールとイソシアネート化合物の流動性の均一な混合物の状態、発泡性ポリウレタンの形成過程での発泡によって混合物中に使用された水の一部が分離除去されて、流動性を失い、可塑性を有することを特徴とする、水硬性セメントを含む低い含水量の可塑性組成物。

【請求項 2】

前記水硬性セメントが、ポルトランドセメント、高炉スラグセメント、ボゾランセメント、膨張セメント、急結/急硬セメント、油井セメント、白色セメント、着色セメント、アルミン酸カルシウムセメントの単独、または2つ以上の任意に選択されたものの混合物、またはこれらのいずれか1つと石膏との混合物であることを特徴とする、請求項1に記載の水硬性セメントを含む低い含水量の可塑性組成物。

10

【請求項 3】

前記均一な混合物は、前記水硬性セメント100重量部に対して、水2.5重量部～150重量部及び発泡性ポリウレタンの形成原料10重量部～100重量部が混合されたことを特徴とする、請求項1に記載の水硬性セメントを含む低い含水量の可塑性組成物。

【請求項 4】

水硬性セメント、水、及び発泡性ポリウレタンの形成原料であるポリオールとイソシアネート化合物を混合して得られる流動性の均一な混合物の状態、ポリウレタンを重合、発泡させることによって、セメント粒子間に存在する自由水を発泡力を用いて排出させて、流動性を失った発泡性ポリウレタン及び水硬性セメントを含む可塑性組成物と液状の水とに相分離し、相分離された水を除去することを特徴とする、水硬性セメントを含む低い含水量の可塑性組成物の製造方法。

20

【請求項 5】

前記水硬性セメントに、水とポリオールをイソシアネート化合物よりも先に混合することを特徴とする、請求項4に記載の水硬性セメントを含む低い含水量の可塑性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水硬性セメントを含む低い含水量の可塑性組成物及びその製造方法に関し、発泡性ポリウレタンの形成過程での発泡力を用いて、水硬性セメントと水とを混合して製造される流動性のセメントペーストから水を除去して得られる低い含水量の可塑性組成物及びその製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

「砕いた石」という意味のラテン語に語源をもつセメントは、物質と物質を結合させる材料のことをいう。

【0003】

水硬性セメントは、耐水性の生成物を形成するセメントを意味し、石灰岩と粘土を適正配合比で混合した後、ロータリキロンを用いて1,450～1,550の間の温度で加熱して得られるクリンカーを、水硬化反応の調節のために、約5wt%前後の石膏(硫酸カルシウム)と共に、ボールミルを用いて75μm以下の大きさに粉碎させたポルトランドセメントが代表的であり、ポルトランドセメントに30wt%～40wt%の間の高炉スラグが混合された高炉スラグセメント、ポルトランドセメントに20～25wt%のボゾランが添加されたボゾランセメント、ポルトランドセメントに膨張性添加剤が混合された膨張セメント、ポルトランドセメントとアルミン酸カルシウムセメントの混合、ポルトランドセメントと石膏プラスターの混合または細粒子からなるポルトランドセメントなどの急結/急硬セメント、ポルトランドセメントの酸化アルミニウム含量を低減し、粗粉碎を行って得られる油井セメント、ポルトランドセメントの鉄含量を低減して製造される

40

50

白色セメント及び白色セメントに酸化鉄、酸化クロム、コバルトブルーなどの顔料を添加して製造される着色セメントなどの改良ポルトランドセメント、及び寒中コンクリートと耐火物の製造に用いられるアルミン酸カルシウムセメントがある。

【0004】

水硬性セメントは、水と混合されて水和物を形成する化学反応を起こし、耐水性の硬い硬化物を形成し、この過程は、(1)物理的な観点で流動性を失って固まるステップ、(2)可塑性セメントペーストの固体化が誘発される凝結ステップ、及び(3)硬化ステップに区分することができる。

【0005】

ポルトランドセメントの場合には、最初に $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の間の角ばった粒子からなる灰色粉形状の物質から始まり、水に分散すると、セメントに含有された硫酸カルシウムとカルシウムの高温生成物は容易に溶解されて種々のイオンを形成する。このイオンは、まず、エトリンサイトという針状結晶を形成し、その後、水酸化カルシウムのプリズム状結晶及びカルシウムシリケート水和物の細い針状結晶が、水に溶解しているセメント粒子が占めていた空間を満たすため、セメントペーストは、(1)流動性を失い、(2)凝結し、不安定なエトリンサイトが分解されて、再び安定した六角板状結晶形状のカルシウムアルミナシリケート水和物を形成し、(3)硬化するものと知られている。

10

【0006】

このように、水硬性セメントは、水を付加して単に混合することによって流動性のセメントペーストを製造することができ、これに、砂が付加されたモルタル、砂と骨材が付加されたコンクリート、細骨材が付加されたグラウト、及び吹き付ける用途のショットクリートなどの様々な製品に用途に合わせて適用して硬化させた後、複合材料の形態で建築、土木及び芸術品の作製に至るまで広範囲に用いられている。

20

【0007】

一方、セメントペースト硬化物は、(1)様々な大きさ及び不規則的な形状の気孔を多量含有しているだけでなく、(2)水硬性セメントの水和によって生成された結晶生成物もまた非常に不規則的なものと知られている。一般的に水硬性セメントを用いて製造される硬化物は、気孔の存在及び構造的な不規則性により、引張強度は圧縮強度の7%~11%に過ぎない。しかし、自然環境では、気候変化から起因する温度と湿度の変動で、温度による膨張及び収縮と水分率の変化による膨張及び収縮が頻繁に反復的に誘発される。収縮が誘発される状況で、セメントペーストの硬化物は引張力を受けるため、亀裂が発生して容易に劣化するという致命的な欠点がある。このように、水硬性セメント硬化物の低い引張強度は、セメントの適用範囲を制限する主要要因として作用している。

30

【0008】

セメント硬化物の気孔の形成には、空気連行、養生期間と条件及び成形物の大きさなどの因子が影響を及ぼすが、セメントペーストの製造過程に付加される水の量と最も密接な関係があるものと知られており、多量の水を使用して製造したセメントペースト硬化物は、少量の水を使用したセメントペースト硬化物の場合よりも気孔の含量が多く、強度が著しく劣るものと知られている。

【0009】

40

【0010】

水硬性セメントの上記のような問題点を改善するための研究開発は、過去から現在までも盛んに行われており、また、これと関連する様々な技術が公開されている。このような研究開発は、大きく、(1)石綿、ガラス繊維、金属繊維、セラミック繊維、天然繊維、合成繊維などの繊維形状の補強材を付加する方法、(2)少量の水が付加されたセメントペーストを製造し、硬化する前に機械的な圧縮または振動を加えて固める方法、(3)セメント粒子の表面活性、凝結制御などの機能を行う混和剤を開発し、適用させる方法、及び(4)液状又は粒状のプラスチック添加物を添加する方法に分類することができる。

【0011】

最近では、液状又は粒状のプラスチック添加物をセメントペーストに添加する方法が、水

50

硬性セメントの流動性を向上させて混合水の使用を低減することができるだけでなく、硬化した後は、セメント硬化物の内部にプラスチック添加物が均一に存在し、セメント硬化物/セメント硬化物の間または骨材/セメント硬化物の間の接着性を向上させるので、水硬性セメント硬化物の欠点を根本的に補完することができる方法として注目されている。

【0012】

例えば、アメリカ合衆国特許第3,951,674号公報では、作業性の向上のためにセメントに過量の水が要求され、これによりセメント硬化物の強度低下が誘発されると指摘し、その代案として、水溶性セルロースアセテートスルフェート(Cel lulose Acetate Sulfate)をポルトランドセメントの重量に対して0.3wt%~2wt%添加することによって、(1)セメントペーストの硬化時間を遅延させ、(2)セメントと凝集した粒子との摩擦を低減して、少ない量の水で作業性を向上させ、優れた強度の硬化物を得る方法を紹介している。

10

【0013】

また、アメリカ合衆国特許第4,880,467号公報では、セメント硬化物が外部環境の変化に耐える十分な耐久性を有するためには、少なくとも硬化物の曲げ強度が15MPa以上にならなければならないと主張し、好ましくは、40MPa以上の強度を有しなければならないと主張し、サイズ100 μ m以内の粒子が付加された硬化していないセメント性粒子ペーストであって、1つ以上の水硬性セメントと、水硬性セメント100重量部に対して1~20重量部の間でスチレン-ブタジエン共重合体、アクリルエステル重合体、ビニリアセテート重合体、塩化ビニリデン重合体、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂から選択された合成樹脂が付加され、水硬性セメント100重量部に対して8~20重量部の間で水が混合されたセメント性ペーストによって、これを達成できると紹介している。

20

【0014】

このように液状又は粒状のプラスチック添加物をセメントペーストに付加する方法において適用可能なプラスチックは多様であり、最近まで数多くの種類のプラスチック物質をセメントに適用する技術が紹介されている。ところが、プラスチック添加物がセメントペーストと混和してセメント硬化物の空隙を減少させ、粒子間の追加的な接着力を付与して硬化物の引張強度を向上させるためには、優先的にプラスチック添加物とセメント硬化物との親和力が考慮されなければならない。

30

【0015】

ポリウレタンは、分子中にウレタン結合を有するプラスチックで、イソシアネート化合物とポリオールとの反応によって製造される物質であって、強靱で、耐摩耗性、耐油性及びゴム弾性を有し、特に、セメント硬化物とは強靱な接着力を有するので、これをセメント硬化物に適用するための研究が幅広く行われている。

【0016】

例えば、大韓民国特許第0892247号公報では、主剤と硬化剤を1:1で混合した樹脂混合物100重量部にドライモルタル50~1,000重量部が混合されて製造される、アスファルト/コンクリートなどの基材上に塗布されて塗膜防水材、塗装材、下地調整材の用途に適用することができるポリウレタン系セメント組成物を紹介している。

40

【0017】

また、大韓民国特許第1135593号公報では、セメント粉末50~70重量部と粉末添加剤10~30重量部とを混合してセメント混合粉末を製造した後、イソシアネート、ポリオール及び発泡剤を混合し、先に製造された混合粉末と混合した後、加圧発泡過程を通じて製造される、遮音性及び断熱性に優れた複合体を紹介している。

【0018】

他の例として、大韓民国特許第1075260号公報では、液状アクリル系ウレタン樹脂100重量部に対して、セメント150~200重量部、無機顔料25~75重量部、沈降防止剤25~75重量部、セルフレベリング剤25~75重量部の組成比で混合され

50

て製造される床舗装用ウレタン樹脂モルタル組成物を紹介している。

【0019】

【0020】

しかし、これらはいずれも、セメントとウレタン、セメントとウレタン及び水などの物質構成を組み合わせたり、新たな適用法及び施工方法に関する技術であって、均一な液状の形態で得られる混合組成物の製造方法であるか、または均一な液状の状態を得られる液状組成物の適用方法に関する内容であり、セメント粒子を均一に水和させるのに十分な配合水を付加しても、セメントペーストの内部でポリウレタンを発泡させる過程を通じて、セメント粒子間に存在する自由水を排出・分離させ、結果的には、非常に少量の水分を含有する流動性のポリウレタンとセメントペーストの混合組成物を提供する技術を見つけることができない。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

本発明は、上述した従来の水硬性セメント及びこれを改善するための技術の問題点を解消するためになされたもので、水硬性セメントに配合された水を分離することによって、水硬性セメントの水和硬化物を得るために付加される水によって誘発される水硬性セメント硬化物の物性低下の問題を効果的に解決して、耐久性に優れた硬化物を得ることができる、水硬性セメントを含む低い含水量の可塑性組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0022】

上記目的を達成するための本発明に係る水硬性セメントを用いて製造される低い含水量の可塑性組成物の構成は、

【0023】

水硬性セメント、水、及び発泡性ポリウレタンの形成原料であるポリオールとイソシアネート化合物の流動性の均一な混合物の状態、発泡性ポリウレタンの形成過程での発泡によって混合物中に使用された水の一部が分離除去されて、流動性を失い、可塑性を有することを特徴とする。

30

【0024】

好ましくは、前記均一な混合物は、前記水硬性セメント100重量部に対して、水2.5重量部～150重量部及び発泡性ポリウレタンの形成原料10重量部～100重量部が混合されたことを特徴とする。

【0025】

また、本発明に係る水硬性セメントを含む低い含水量の可塑性組成物を製造する方法は、

【0026】

水硬性セメント、水、及び発泡性ポリウレタンの形成原料であるポリオールとイソシアネート化合物を混合して得られる流動性の均一な混合物の状態、ポリウレタンを重合、発泡させることによって、セメント粒子間に存在する自由水を発泡力を用いて排出させて、流動性を失った発泡性ポリウレタン及び水硬性セメントを含む可塑性組成物と液状の水とに相分離し、相分離された水を除去することを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、次のような効果を期待することができる。

【0028】

第一に、非常に少量の水分を含有しながらも均一に濡れているセメント粒子とポリウレタンで組成された可塑性組成物が提供される。

【0029】

第二に、ポリウレタンの接着力を低下させるセメント配合水が混合組成物の製造過程で

50

効果的に除去され、全体的に優れた接着力を示すので、金属メッシュ、ガラス綿、ガラス綿メッシュ、合成繊維、合成繊維布などの補強材の適用が容易であり、パルプ、木粉、乾砂などの粒子と混合されて堅固な複合物を形成することができ、高い接着性が要求される様々な素材とのコーティング、ラミネート用接着剤及び芯材に幅広く用いることができる。

【0030】

第三に、比較的少量のウレタンを含有しながらも、全体的にウレタンの表面特性を示す組成物が提供されることによって、一般的な石油化学系接着剤よりも経済性に優れ、有害性が問題視されている化学物質の使用を低減することができる。

【0031】

第四に、ポリウレタンの速い硬化特徴によって、水硬性セメントを使用する産業現場に適用されて生産性を向上させることができる。

【0032】

第五に、均一に水分が付加された水硬性セメントの均一な水和硬化物の形成及びポリウレタンとセメント硬化物との緻密な構造的特徴から起因する高い耐摩耗性及び優れた剛性を示す硬化物が提供される。

【0033】

第六に、ポリウレタンが水硬性セメント粒子を安定に捕集しているので、水中または油中でも水硬性セメントの損失なしに耐摩耗性及び剛性に優れた硬化物を形成することができる。

【0034】

このような効果を有する本発明に係る水硬性セメントを含む低い含水量の可塑性組成物は、耐久性構造材及び複合材料用構造材、ラミネート用表面材及び芯材、コーティング剤及び接着剤に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の実施例1でポリメリックMDIを投入し、攪拌した後の様子を順次示す写真である。

【0036】

【図2】本発明の実施例1で60秒間の低速攪拌後、ビーカーの上部から観察した様子を示す写真である。

【0037】

【図3】本発明の実施例1で得られた組成物をローラーを用いてフィルムの状態に成形した後、硬化させた硬化物の緻密な表面の様子を示す写真である。

【0038】

【図4】本発明の実施例2で得られた組成物をローラーを用いてフィルムの状態に成形した後、硬化させた硬化物の表面の様子を示す写真である。

【0039】

【図5】本発明の実施例3で得られた組成物をローラーを用いてフィルムの状態に成形した後、硬化させた硬化物の表面の様子を示す写真である。

【0040】

【図6】本発明の実施例40で得られた木粉を用いた複合成形物の表面の様子を示す写真である。

【発明を実施するための形態】

【0041】

本発明に係るポリウレタンとセメントを用いて製造される低い含水量の可塑性組成物は、ポルトランドセメントを主軸とする水硬性セメント、水、及び発泡性ポリウレタンを形成する液状のポリオールとイソシアネート化合物を共に混合して得られる流動性の均一な混合物の状態、一定時間の攪拌過程及び排出された自由水の分離過程を通じて得られる。

10

20

30

40

50

【0042】

詳述すると、本発明では、4つの物質、すなわち、水硬性セメント、水、及び発泡性ウレタンを形成する液状のイソシアネート化合物とポリオールを均一に混合して流動性のセメントペーストを製造することによって、

【0043】

(1) セメント粒子が均一な水和過程を行うのに十分な環境を提供し、

【0044】

(2) ポリウレタンの形成及び発泡が行われる時間の間には、濡れたセメント粒子がポリウレタンに捕集されるようにし、

【0045】

(3) イソシアネート化合物と水との反応で発生した二酸化炭素の排出と共に、セメント粒子間に存在する自由水の選択的な分離が行われるようにして、

【0046】

ポリウレタンの重合反応の終結及び硬化が行われる時間までは、セメントペーストと均一に混合されて存在しているポリウレタンの優れた接着力が混合セメントペースト全体に示され、混合されたセメントが水和反応を行って凝結する時間までは、所望の形態への変形が可能な可塑性を提供し、混合されたセメントが水和反応を完結して硬化した状態では理想的な均一性を有するセメント硬化物から起因する高い硬度、水和セメントとウレタンとの緻密な構造的な特徴から起因する高い耐摩耗性及び優れた剛性を示す硬化物が提供される。

【0047】

本発明で使用される発泡性ポリウレタンを形成するポリオールは、分子構造に2つ以上のヒドロキシル基(-OH)が存在する液状のポリエステル、ポリエーテル、ヒマシ油が有用であり、難燃性を強化させることが要求されるときには、ハロゲン化されたポリオールを使用することができ、イソシアネート化合物との反応速度を増進させるために、ポリオールの重量に対して0.5wt%~5wt%の間でアミン系触媒を混合して使用することができる。

【0048】

また、本発明で使用されるイソシアネート化合物としては、分子構造に2つ以上のイソシアネート基(-N=C=O)を有するものが有用であり、比較的毒性と揮発性が小さく、液状であるポリメリックMDIが推奨される。

【0049】

本発明で使用される水硬性セメントは、ポルトランドセメントとこれをベースとする高炉スラグセメント、ポゾランセメント、膨張セメント、ポルトランドセメントとアルミン酸カルシウムセメントが混合された急結/急硬セメント、油井セメント、白色セメント、顔料が添加された着色セメント、寒中セメント及びアルミン酸カルシウムセメントから任意に選択されて使用されてもよい。

【0050】

セメント粒子間に存在する自由水の選択的な分離及び均一な硬化物を得るためには、まず、粒状の水硬性セメントに水とポリオールを均一に混合することが要求される。そのために、水を水硬性セメントに単独で付加した後、ポリオールを付加混合するか、またはポリオールと水を混合して付加した後、混合する方法、ポリオールを先に付加して混合した後、水を付加する方法がいずれも有効であり、未水和セメント粒子の発生を防止するためには、水硬性セメントに水を付加した後、最小30秒以上の攪拌時間が要求される。

【0051】

一方、水硬性セメント100重量部に対する水の添加量は2.5重量部~150重量部の間で付加されてもよく、水の添加量が過度に少ない場合には、混合物の高い粘度により攪拌、移送などの作業性が悪くなり、逆に、水の量が過度に多い場合には、混合物の凝集過程でセメント粒子の損失が発生することがあるだけでなく、ポリウレタンの凝集作用が弱くなるため、好ましくは、水硬性セメント100重量部に対して、水が5重量部~65

10

20

30

40

50

重量部の間で付加されてもよい。

【0052】

本発明では、水硬性セメント、水、ポリオールが均一に混合された状態でイソシアネート化合物を付加するようになる。イソシアネート化合物と混合されたポリオールは、発泡性ウレタンを形成する原料物質であって、混合物内でウレタン結合を形成し、巨大分子に成長して、水硬性セメント粒子を捕集し、接着性を発現する。また、水硬性セメントの硬化後にはセメント硬化物の耐摩耗性と剛性を向上させるために、水硬性セメント100重量部に対して、ポリオールとイソシアネート化合物の添加量は10重量部～100重量部の間で付加されてもよい。このとき、ウレタン形成原料の添加量が過度に少ない場合には、凝集力が小さいため、セメント粒子の捕集過程が円滑に行われず、ウレタン形成原料の添加量がセメント添加量と比較して過度に多い場合には、混合物の柔軟性と気密性が高くなるため、内部に存在する自由水の排出が円滑に行われれないという問題がある。

10

【0053】

一方、添加されたイソシアネート化合物は、ポリオールとの反応以外にも、水との反応を通じて二酸化炭素を生成する役割を果たさなければならないため、本発明では、ポリオールとイソシアネートを、それぞれ重量比で2：7～7：5の間の範囲で調節することが重要である。

【0054】

イソシアネート化合物まで均一に混合された状態では、生成されたポリウレタンが攪拌容器の内部で一つの塊りに凝集するように攪拌インペラの速度を低減して、混合物から適切な量の水が相分離されて出てくる時点まで攪拌した後、相分離された水を除去すると、本発明の発泡性ポリウレタン及びセメントを用いて製造される低い含水量の可塑性組成物が得られる。混合物から分離されて除去される水の量は、添加される水の量や他の成分の混合比に応じて変わり得、概ね最初に添加された水の5～85%の水準である。

20

【0055】

このときに得られた可塑性組成物は、接着性が高く、柔軟な状態のものであるが、常温で30分～60分の間の時間経過後、1次的なウレタンの硬化により接着性を失い、取り扱いが可能な状態の耐久性、及び曲げ加工、切断加工が可能な程度の硬度を示し、4時間以上の時間経過後、水硬性セメント粒子の水和過程により、硬度及び強度の高い硬化物が得られる。

30

【0056】

【0057】

以下、本発明について実施例を参照してさらに詳細に説明する。以下の実施例は、本発明の一部をより具体的に説明しているが、本発明の内容がこれに限定されるものではない。

【0058】

実施例

【0059】

実施例1～5．水硬性セメントの選択

【0060】

200ml容積のビーカー5個に、下記表1に示したように、それぞれポルトランドセメント、石膏、白色セメント、高炉スラグセメント、急結セメントを40gずつ入れた後、水16gを入れて30秒間攪拌した後、ポリエーテル系ポリオール8gを追加して30秒間攪拌し、液状のポリメリックMDI8gを投入した後、10秒間高速攪拌、1分間低速攪拌した後、排出された水を他の容器に移して重量を測定し、可塑性組成物は、ローラーを用いてフィルムの状態に成形した後、24時間硬化させた後、特徴を観察し、下記表1に示す。

40

【0061】

【表 1】

区分		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
水硬性 セメント	ポルトランドセメント	40g				
	石膏		40g			
	白色セメント			40g		
	高炉スラグセメント				40g	
	急結セメント					40g
水		16g	16g	16g	16g	16g
ポリエーテル系ポリオール		8g	8g	8g	8g	8g
MDI		8g	8g	8g	8g	8g
排出水の発生量		10.7g	0g	2.0g	5.5g	8.1g
可塑性組成物の特徴		接着性、可塑性に優れる	凝集力が弱い	可塑性に優れる	接着性、可塑性に優れる	接着性、可塑性に優れる
硬化物の特徴		強度に優れる 硬度に優れる	強度が低い 硬度が低い	強度が低い 硬度に優れる	強度が普通 硬度が普通	強度が普通 硬度に優れる

10

【0062】

20

また、実施例 1 においてポリメリック MDI を投入した直後の様子、10 秒間の高速攪拌後の様子、30 秒間の低速攪拌後の様子、及び 60 秒間の低速攪拌後の様子をそれぞれ撮影し、図 1 の (イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ) に示した。攪拌によって水が可塑性組成物から急速に分離されて出てくることを確認できる。

【0063】

一方、図 2 は、本発明の実施例 1 において 60 秒間の低速攪拌後にビーカーの上部から観察した様子を示す写真であり、ポリウレタンとセメントペーストの混合組成物、及びこの混合組成物から分離排出されて相分離された液状の自由水をよく示しており、図 3 は、本発明の実施例 1 で得られた組成物を、ローラーを用いてフィルムの状態に成形した後、硬化させた硬化物を撮影したもので、緻密な表面の様子をよく示している。

30

【0064】

また、図 4 は、本発明の実施例 2 で得られた組成物を、ローラーを用いてフィルムの状態に成形した後、硬化させた硬化物の表面の様子を示す写真であり、水硬性セメントではなく石膏の場合には、ウレタンとの親和力が不足してポリウレタンが硬化物の表面に溶出した様子を示している。

【0065】

図 5 は、本発明の実施例 3 で得られた組成物を、ローラーを用いてフィルムの状態に成形した後、硬化させた硬化物の表面の様子を示す写真であり、比較的粒子が大きい白色セメントの場合にも、ウレタンとの親和力に優れることによってポリウレタンが溶出しないという事実をよく示している。

40

【0066】

表 1 及び図 1 乃至図 5 からわかるように、石膏を除いた残りは、いずれも、比較的接着性及び可塑性に優れた可塑性組成物が得られ、硬化物も、強度及び硬度のいずれか一つの面で優秀または普通以上の物性を示すため、良い成形材料として活用できることが確認できた。

【0067】

その中でも、ポルトランドセメントは、可塑性組成物の特性及び硬化物の特性の両方で優れた特性を示すものと確認された。

【0068】

【0069】

50

実施例 6 ~ 11 . 水硬性セメントの混合適用

【 0 0 7 0 】

実施例 1 ~ 5 を通じて認知された、硬化物の強度に優れたポルトランドセメントと、硬化物の強度が劣る石膏又は白色セメントとを、表 2 に示したような割合でそれぞれ混合して、200ml 容積のビーカーにそれぞれ 40g、水 16g を入れて 30 秒間攪拌した。これに、ポリエーテル系ポリオール 8g を追加して 30 秒間攪拌し、再び液状のポリメリック MDI 8g を投入した後、10 秒間高速攪拌、1 分間低速攪拌した後、排出された水を他の容器に移して重量を測定した。水を分離した後に得られた可塑性組成物は、ローラーを用いてフィルムの状態に成形し、24 時間硬化させた後、特徴を観察した。

【 0 0 7 1 】

【表 2】

区分		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
水硬性セメント	ポルトランドセメント	10g	20g	30g	10g	20g	30g
	石膏	30g	20g	10g			
	白色セメント				30g	20g	10g
水		16g	16g	16g	16g	16g	16g
ポリエーテル系ポリオール		8g	8g	8g	8g	8g	8g
MDI		8g	8g	8g	8g	8g	8g
排出水の発生量		3g	6g	6.4g	4.5g	8.4g	8.4g
可塑性組成物の特徴		凝集力が弱い	凝集力が弱い	接着性が高い	凝集力が弱い	接着性が高い	接着性が高い
硬化物の特徴		強度が普通 硬度が普通	強度が普通 硬度が普通	強度に優れる 硬度に優れる	強度が普通 硬度が普通	強度に優れる 硬度が普通	強度に優れる 硬度に優れる
ポリウレタンの溶出の有無		無	無	無	無	無	無

【 0 0 7 2 】

結果を示した表 2 からわかるように、石膏又は白色セメントを多量混合した場合には、可塑性組成物の凝集力が多少劣り、硬化物の強度や硬度も普通の水準であったが、石膏又は白色セメントの含量が 50% 以下の場合には、比較的優れた物性の硬化物が得られることを確認できる。

【 0 0 7 3 】

実施例 12 ~ 29 . 水硬性セメントと発泡ウレタン形成原料との適切な混合比の検証

【 0 0 7 4 】

200ml 容積のビーカーにポルトランドセメント 40g、水 16g ずつをそれぞれ入れ、30 秒間攪拌した後、ポリエーテル系ポリオールと液状のポリメリック MDI の量を、表 3 に示したように変化させながら順次投入して混合した後、排出された水を他の容器に移して重量を測定した。また、水が分離された後に得られた可塑性組成物は、ローラーを用いてフィルムの状態に成形し、24 時間硬化させた後、特徴を観察した。

【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

【表 3】

区分	ポリエーテル系ポリオール	MDI	排出水の発生量	可塑性組成物の特徴	硬化物の特徴
実施例 12	2g	2g	1g	凝集力が弱い	強度が低い、硬度は普通
実施例 13	3g	3g	3g	凝集力が弱い	強度が低い、硬度は普通
実施例 14	4g	4g	4.6g	凝集力が普通	強度が普通、硬度に優れる
実施例 15	5g	5g	8g	接着性が普通	強度に優れる、硬度に優れる
実施例 16	6g	6g	12.2g	接着性が高い	強度に優れる、硬度に優れる
実施例 17	7g	7g	13g	接着性が高い	強度に優れる、硬度は普通
実施例 18	9g	9g	8.1g	接着性が高い	強度に優れる、硬度は普通
実施例 19	10g	10g	7.6g	接着性が高い	強度が普通、硬度が普通
実施例 20	11g	11g	8g	接着性が高い	強度が普通、硬度が普通
実施例 21	12g	12g	6.1g	接着性が高い	強度が普通、硬度が普通
実施例 22	13g	13g	6g	接着性が高い	強度が普通、硬度が普通
実施例 23	14g	14g	5.7g	接着性が高い	強度が普通、硬度が普通
実施例 24	15g	15g	7.5g	接着性が高い	強度が普通、硬度が普通
実施例 25	16g	16g	7g	接着性が高い	強度が普通、硬度が普通
実施例 26	17g	17g	4.6g	接着性が高い	強度が普通、硬度は低い
実施例 27	18g	18g	3g	接着性が高い	強度が普通、硬度は低い
実施例 28	19g	19g	3.2g	接着性が高い	強度が普通、硬度は低い
実施例 29	20g	20g	2g	接着性が高い	強度が普通、硬度は低い

10

20

【0076】

前記表 3 からわかるように、発泡性ポリウレタンの形成原料であるポリオールと MDI の使用量が多いほど、可塑性組成物の接着性は向上したが、一定水準以上に高くなる場合には、むしろ硬化物の強度及び硬度を低下させる結果を示した。

【0077】

最も優れた結果を示す発泡性ポリウレタンの形成原料の配合比は、水硬性セメント 100 重量部に対して 20 ~ 35 重量部の水準であるものと確認された。

【0078】

実施例 30 ~ 34 . ポリエステル系ポリオールを発泡ウレタンの形成原料として適用

30

【0079】

200ml 容積のビーカーにポルトランドセメントをそれぞれ 40g、水 16g を入れて 30 秒間攪拌した後、順次にポリエステル系ポリオールとポリメリック MDI を、下記表 4 の量でそれぞれ投入、混合した後、排出された水を他の容器に移して重量を測定し、可塑性組成物は、ローラーを用いてフィルムの状態に成形した後、24 時間硬化させた後、特徴を観察した。

【0080】

【表 4】

区分	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34
ポルトランドセメント	40g	40g	40g	40g	40g
水	16g	16g	16g	16g	16g
ポリエステル系ポリオール	2g	3g	4g	5g	6g
MDI	2g	3g	4g	5g	6g
排出水の発生量	0g	2g	5g	10.8g	12.2g
可塑性組成物の特徴	凝集力なし	凝集力が低い	凝集力が普通	接着性が高い	接着性が高い
硬化物の特徴	強度が低い 硬度が低い	強度が低い 硬度が低い	強度が低い 硬度が普通	強度が高い 硬度が高い	強度が高い 硬度が高い

40

50

【 0 0 8 1 】

ポリエステル系ポリオールを使用する場合にも、ポリエーテル系ポリオールを使用した場合と同様に、接着性に優れた可塑性組成物及び物性に優れた硬化物が得られるものと確認された。

【 0 0 8 2 】

【 0 0 8 3 】

実施例 35 ~ 39 . 水の適切な添加量の検討

【 0 0 8 4 】

200ml 容積のビーカーにポルトランドセメントをそれぞれ 40g ずつ投入した後、表 5 のように水の量を変化させながら、水とポリエーテル系ポリオールを共に入れて 30 秒間攪拌した。また、ポリメリック MDI を 7g ずつ投入、混合し、混合特性を観察し、混合した後、排出された水は、他の容器に移して重量を測定した。そして、水を分離した後、得られた可塑性組成物の状態を観察し、ローラーを用いてフィルムの状態に成形した後、24 時間硬化させた後、硬化物の特徴を観察した。

10

【 0 0 8 5 】

【表 5】

区分	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39
ポルトランドセメント	40g	40g	40g	40g	40g
水	1g	2g	5g	30g	40g
ポリエーテル系ポリオール	7g	7g	7g	7g	7g
MDI	7g	7g	7g	7g	7g
排出水の発生量	0g	0.8g	1.5g	19.3g	12.2g
混合特徴	作業性が悪い	作業性が悪い	作業性が悪い	作業性が容易	作業性が容易
可塑性組成物の特徴	発泡する	接着性が高い	接着性が高い	凝集力が低い	凝集不可
硬化物の特徴	強度が普通 硬度が普通	強度が普通 硬度が普通	強度が高い 硬度が高い	強度が普通 硬度が普通	-

20

【 0 0 8 6 】

表 5 からわかるように、水の投入量が多いほど、流動性が増加して作業性は容易であるが、可塑性組成物の接着性や硬化物の物性は、水の添加量が過度に高くなると、むしろ低下することがあるため、用途に合わせて、発泡性ポリウレタンの形成原料の投入量と共に水の添加量を調節しなければならないことがわかる。

30

【 0 0 8 7 】

【 0 0 8 8 】

実施例 40 ~ 45 . 複合成形物の製造

【 0 0 8 9 】

200ml 容積のビーカーにポルトランドセメントをそれぞれ 40g、水 16g を入れて 30 秒間攪拌した後、順次にポリエーテル系ポリオールと MDI の投入量を、表 6 に記載されたように変化させながら、それぞれ投入、混合した後、排出された水を他の容器に移して重量を測定した。水を分離して得られた可塑性組成物に木粉、パルプ、乾砂、粉砕古紙、朮殻、水酸化アルミニウム、ガラス繊維粉末をそれぞれ添加して混合した後、型に入れて成形物を製造し、24 時間硬化させた後、特徴を観察した。

40

【 0 0 9 0 】

【表 6】

区分	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45
ポルトランドセメント	40g	40g	40g	40g	40g	40g
水	16g	16g	16g	16g	16g	16g
ポリエーテル系ポリオール	14g	6g	6g	14g	7g	7g
MDI	14g	6g	6g	14g	7g	7g
排出水の発生量	6g	11.4g	10.5g	3.8g	10.1g	9.5g
添加物 (添加量)	木粉 (20g)	パルプ (0.77g)	粉碎古紙 (1.2g)	籾殻 (10g)	水酸化アルミニウム (10g)	ガラス繊維粉末 (0.2g)
硬化物の特徴	耐久性に優れる	剛性の向上	表面凸凹	表面凸凹	耐摩耗性が低い	強度向上

10

【0091】

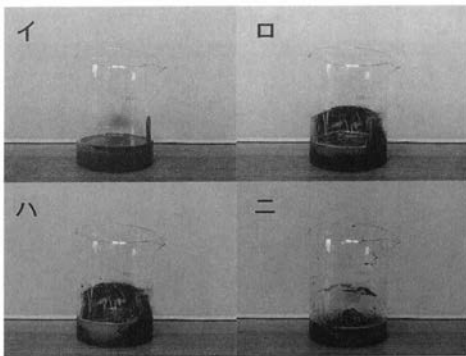
表 6 からわかるように、本発明に係る可塑性組成物を用いて、様々な種類の充電材と共に、様々な特性を有する複合成形物を製造できることが確認できた。

【0092】

一方、図 6 は、本発明の実施例 40 で得られた木粉を用いた複合成形物の表面の様子を示す写真である。

20

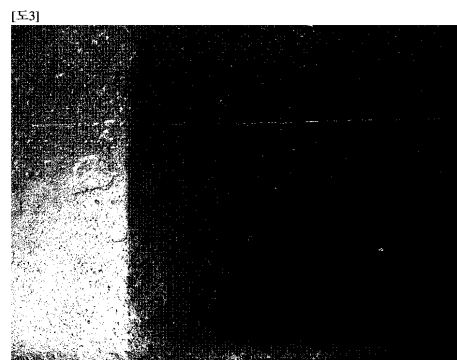
【図 1】



【図 2】

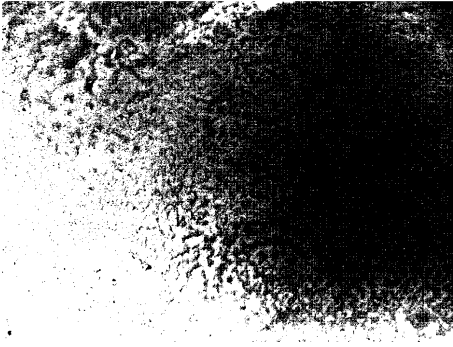


【図 3】



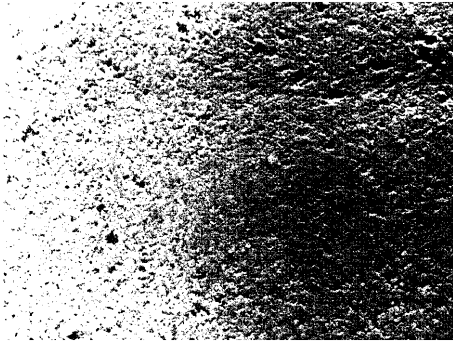
【 図 4 】

[54]



【 図 5 】

[55]




【 図 6 】

[56]



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2015/007494
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C04B 26/16(2006.01)i, C04B 28/04(2006.01)i, C04B 28/08(2006.01)i, C04B 26/02(2006.01)i</i> 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 26/16; C04B 28/02; C04B 38/02; C04B 24/28; C04B 24/24; C04B 14/02; C04B 24/00; C04B 28/04; C04B 28/08; C04B 26/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: cement, water, mixing water, polyurethane, polyol, isocyanate, foam, removal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-203124 A (AICA KOGYO CO., LTD.) 10 September 2009 See abstract, paragraphs [0021]-[0045], claims 1 to 3.	1-5
A	JP 2010-058997 A (AICA KOGYO CO., LTD.) 18 March 2010 See abstract, paragraphs [0019]-[0028], claims 1 to 3.	1-5
A	KR 10-1135593 B1 (DAEDONG ENGINEERING CO., LTD. et al.) 24 April 2012 See abstract, paragraphs [0047]-[0092], claims 1 to 3, 12 to 14.	1-5
A	JP 2006-240919 A (AICA KOGYO CO., LTD.) 14 September 2006 See abstract, paragraphs [0007], [0008], claims 1, 2.	1-5
A	KR 10-0892247 B1 (JIN DO HWA SUNG CO., LTD. et al.) 09 April 2009 See abstract, paragraphs [0073]-[0091], claims 1, 2, 4 to 18.	1-5
A	JP 2009-274911 A (AICA KOGYO CO., LTD.) 26 November 2009 See abstract, paragraphs [0019]-[0031], claims 1 to 3.	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 10 NOVEMBER 2015 (10.11.2015)		Date of mailing of the international search report 10 NOVEMBER 2015 (10.11.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/007494

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-203124 A	10/09/2009	JP 5054568 B2	24/10/2012
JP 2010-058997 A	18/03/2010	JP 5389399 B2	15/01/2014
KR 10-1135593 B1	24/04/2012	WO 2013-058489 A2 WO 2013-058489 A3	25/04/2013 25/04/2013
JP 2006-240919 A	14/09/2006	NONE	
KR 10-0892247 B1	09/04/2009	NONE	
JP 2009-274911 A	26/11/2009	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/007494

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C04B 26/16(2006.01)i, C04B 28/04(2006.01)i, C04B 28/08(2006.01)i, C04B 26/02(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C04B 26/16; C04B 28/02; C04B 38/02; C04B 24/28; C04B 24/24; C04B 14/02; C04B 24/00; C04B 28/04; C04B 28/08; C04B 26/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 시멘트, 물, 배합수, 폴리우레탄, 폴리올, 이소시아네이트, 발포, 제거

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2009-203124 A (AICA KOGYO CO LTD) 2009.09.10 요약, 식별번호 [21]-[45], 청구항 제1항 내지 제3항 참조.	1-5
A	JP 2010-058997 A (AICA KOGYO CO LTD) 2010.03.18 요약, 식별번호 [19]-[28], 청구항 제1항 내지 제3항 참조.	1-5
A	KR 10-1135593 B1 (주식회사 대동엔지니어링 등) 2012.04.24 요약, 식별번호 [47]-[92], 청구항 제1항 내지 제3항, 제12항 내지 제14항 참조.	1-5
A	JP 2006-240919 A (AICA KOGYO CO LTD) 2006.09.14 요약, 식별번호 [07], [08], 청구항 제1항, 제2항 참조.	1-5
A	KR 10-0892247 B1 (진도화성주식회사 등) 2009.04.09 요약, 식별번호 [73]-[91], 청구항 제1항, 제2항, 제4항 내지 제18항 참조.	1-5
A	JP 2009-274911 A (AICA KOGYO CO LTD) 2009.11.26 요약, 식별번호 [19]-[31], 청구항 제1항 내지 제3항 참조.	1-5

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 국제조사보고서 발송일
2015년 11월 10일 (10.11.2015) 2015년 11월 10일 (10.11.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김광철 전화번호 +82-42-481-3306
---	------------------------------------

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/007494

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-203124 A	2009/09/10	JP 5054568 B2	2012/10/24
JP 2010-058997 A	2010/03/18	JP 5389399 B2	2014/01/15
KR 10-1135593 B1	2012/04/24	WO 2013-058489 A2 WO 2013-058489 A3	2013/04/25 2013/04/25
JP 2006-240919 A	2006/09/14	없음	
KR 10-0892247 B1	2009/04/09	없음	
JP 2009-274911 A	2009/11/26	없음	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(74)代理人 100120617

弁理士 浅野 真理

(74)代理人 100126099

弁理士 反町 洋

(74)代理人 100187159

弁理士 前川 英明

(72)発明者 ユ、ジ - ス

大韓民国テグ、スソン - グ、トンテグ - ロ、 9 5、 1 0 1 - 3 1 0 1

Fターム(参考) 4G056 AA08 CB32

4G112 PB33