(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年5月12日(12.05.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/097495 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 22/08 (2006.01) *C04B 28/02* (2006.01)
C04B 22/12 (2006.01) *E21D 11/10* (2006.01)
C04B 22/14 (2006.01) *C04B 103/14* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/038959

(22) 国際出願日： 2021年10月21日(21.10.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-186653 2020年11月9日(09.11.2020) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社(**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 水野 博貴(**MIZUNO Hiroki**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 室川 貴光(**MUROKAWA Takamitsu**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 岩崎 昌浩(**IWASAKI Masahiro**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 速水 進治(**HAYAMI Shinji**); 〒1410031 東京都品川区西五反田７丁目９番２号 ＫＤＸ五反田ビル９階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/097495 A1

(54) **Title:** FAST-SETTING MIXED MATERIAL AND SPRAYING MATERIAL

(54) 発明の名称： 急結性混和材、及び吹付け材料

(57) **Abstract:** A fast-setting mixed material according to the present invention is a powder-liked fast-setting mixed material that contains calcium aluminate, aluminum sulfate, gypsum, and sodium sulfate, and also contains CaF_2.

(57) 要約：本発明の急結性混和材は、カルシウムアルミネート、硫酸アルミニウム、石膏、及び硫酸ナトリウムを含む、粉体状の急結性混和材であって、CaF_2を含むものである。

明　細　書

発明の名称 ： 急結性混和材、及び吹付け材料

技術分野

[0001] 本発明は、急結性混和材、及び吹付け材料に関する。

背景技術

[0002] これまで急結性混和材について様々な開発がなされてきた。この種の技術として、例えば、特許文献１に記載の技術が知られている。特許文献１には、カルシウムアルミネート、硫酸アルミニウム塩等を含む急結材、セメント、骨材を含む吹付けコンクリート組成物が記載されている（特許文献１の請求項）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１７－１０９９０１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、本発明者が検討した結果、上記特許文献１に記載の急結材において、貯蔵安定性及び急結性の点で改善の余地があることが判明した。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者はさらに検討したところ、粉体状の急結性混和材において、カルシウムアルミネート、硫酸アルミニウム、石膏、及び硫酸ナトリウムに、CaF_2を併用することによって、貯蔵安定性及び急結性を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] 本発明によれば、

カルシウムアルミネート、硫酸アルミニウム、石膏、及び硫酸ナトリウムを含む、粉体状の急結性混和材であって、

CaF_2を含み、

リートベルト法による定量分析したときの前記CaF_2の含有量が、当該急

結性混和材１００質量％中、０．３質量％以上２質量％以下、

前記カルシウムアルミネートの含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、６０質量％以上８０質量％以下、

前記硫酸アルミニウムの含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、１質量％以上１０質量％以下、

前記石膏の含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、１５質量％以上３０質量％以下、および

前記硫酸ナトリウムの含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、３質量％以上１２質量％以下である、

急結性混和材が提供される。

[0007] また本発明によれば、

上記の急結性混和材、及びセメントを含む、吹付け材料が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、貯蔵安定性及び急結性に優れた急結性混和材、及び、これを用いた吹付け材料が提供される。

発明を実施するための形態

[0009] 本実施形態の急結性混和材を概説する。

[0010] 本実施形態の急結性混和材は、カルシウムアルミネート、硫酸アルミニウム、石膏、及び硫酸ナトリウムを含む、粉体状の組成物である。

[0011] 急結性混和材は、CaF_2を含むように構成される。

この急結性混和材は、粉末Ｘ線回折パターンにおいて、CaF_2に由来するピークを有してもよい。

[0012] 急結性混和材において、カルシウムアルミネート、硫酸アルミニウム、石膏、及び硫酸ナトリウムを含むことにより、貯蔵安定性及び急結性のバランスを図ることができ、硫酸アルミニウム及びCaF_2を併用することで、貯蔵安定性を一層向上できる。

詳細なメカニズムは定かではないが、CaF_2の凝結遅延効果により、急結性混和材の水和による凝結の進行を遅延でき、その結果、貯蔵安定性が向上

すると考えられる。

[0013] リートベルト法による定量分析したときのCaF_2の含有量は、急結性混和材１００質量％中、例えば、０．３質量％以上２質量％以下、好ましくは０．５質量％以上１．９質量％以下、より好ましくは０．５質量％以上１．７質量％以下である。このような範囲内にすることで、貯蔵安定性を一層向上できる。

[0014] 本実施形態によれば、貯蔵安定性と急結性とのバランスに優れた急結性混和材を実現できる。

[0015] 以下、本実施形態の急結性混和材を詳述する。

[0016] （カルシウムアルミネート）

急結性混和材は、カルシウムアルミネート（ＣａＯ成分とAl_2O_3成分とを主体とする化合物）を含む。

カルシウムアルミネートは、結晶質又は非晶質のいずれを含んでもよく、これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0017] カルシウムアルミネート中のCaO/Al_2O_3は、モル比で、例えば、１．８～２．５、好ましくは１．９～２．４である。このモル比がこの範囲内とすることで、非晶質化率を高くでき、優れた初期凝結が得られる。

[0018] カルシウムアルミネートは、非晶質を含んでもよい。カルシウムアルミネート中の非晶質化率は、質量換算で、５０％以上が好ましく、６０％以上がより好ましく、７０％以上がさらに好ましく、８０％以上がより一層好ましい。これにより初期凝結性を高めることができる。

[0019] カルシウムアルミネートの含有量は、急結性混和材１００質量％中、例えば、６０質量％以上８０質量％以下、好ましくは６０質量％以上７５質量％以下、より好ましくは６０質量％以上７０質量％以下である。上記下限値以上とすることにより、急結性を向上できる。上記上限値以下とすることにより、急結性と強度発現性とのバランスを図ることができる。

[0020] 急結性混和材中やカルシウムアルミネートの粉末中の各鉱物組成の含有量は、一般の分析方法で確認することができる。例えば、粉体状のサンプルを

粉末Ｘ線回折法で生成鉱物組成を確認するとともにデータをリートベルト法にて解析し、鉱物組成を定量することができる。また、化学成分と粉末Ｘ線回折の同定結果に基づいて、鉱物組成量を計算によって求めることもできる。

[0021] カルシウムアルミネートの製造方法は、例えば、ＣａＯ原料、Al_2O_3原料を含む原料混合物を、例えば、キルンや電気炉により焼成や熔融する工程を含んでもよい。

[0022] ＣａＯ原料として、工業原料として市販されているものを使用してもよいが、例えば、石灰石、石炭灰、生石灰、消石灰、及びアセチレン発生屑からなる群から選ばれる一又は二以上を含んでもよい。この中でも、生石灰を用いてもよい。

[0023] Al_2O_3原料として、工業原料として市販されているものを使用してもよいが、例えば、ボーキサイト、水酸化アルミニウム、及びアルミ残灰からなる群から選ばれる一又は二以上を含んでもよい。アルミ残灰は水酸化アルミニウムを主体としてもよい。

[0024] これらの原料を、所定の鉱物組成割合となるように調合し混合粉砕し、原料混合物を得る。

[0025] 混合粉砕の方法は、特に限定されるものではなく、乾式粉砕法又は湿式粉砕法を適用することができ、湿式粉砕法の場合は、その後造粒するために脱水処理を施す必要がある。また、原料に生石灰を用いる場合は、乾式で行うことが望ましい。

[0026] また原料の仕込み割合を調整することで、カルシウムアルミネートのＣａＯ／Al_2O_3モル比を制御できる。

[0027] 焼成や熔融温度は、例えば、１，２００℃～１，８００℃でもよく、１，３００℃～１，６００℃でもよい。上記下限値以上とすることで、不純物の発生を抑制できる。

焼成には、電気炉やロータリーキルンなどを使用できる。

[0028] 焼成や熔融によって、クリンカが得られる。クリンカは、公知の方法で粉

砕し粉砕物としてもよい。

以上により、カルシウムアルミネートの粉末が得られる。

[0029]（硫酸アルミニウム）

急結性混和材は、硫酸アルミニウムを含む。硫酸アルミニウムにより、凝結速度を増進できる。

硫酸アルミニウムとしては、特に限定されるものではなく、無水塩でも有水塩（水和物）でもよい。

硫酸アルミニウム水和物は、その無水物と比較して、溶解速度が大きくなり、凝結特性を向上させることができる。

硫酸アルミニウム水和物は、例えば、４～２７の水和物、好ましくは１０～１８の水和物、より好ましくは１４～１８の水和物を含む。この中でも、硫酸アルミニウムの１４～１８水和物を含むこと、また少なくとも硫酸アルミニウムの１７水和物を含むことによって、凝結特性を高められる。

[0030] 硫酸アルミニウムは、下記の条件で測定される固体^{27}ＡＩ－ＮＭＲによって得られるスペクトルにおいて、化学シフト－５．０ｐｐｍ以上０ｐｐｍ以下の範囲にピークを有するものを一または二以上含んでもよい。これにより、急結性混和材の貯蔵安定性を向上できる。

[0031]（固体^{27}ＡＩ－ＮＭＲの測定条件）

観測核：^{27}ＡＩ

試料管回転数：１０ＫＨｚ

測定温度：２５℃

パルス幅：３．３μｓｅｃ（９０°パルス）

待ち時間：５秒

外部標準：硝酸アルミニウム

[0032] 硫酸アルミニウムにおいて、化学シフト－５．０ｐｐｍ以上０ｐｐｍ以下の範囲にピークの半値幅は、例えば、１０．０ｐｐｍ以下、好ましくは９．０ｐｐｍ以下、より好ましくは８．０ｐｐｍ以下である。これにより、急結性混和材の貯蔵安定性を向上できる。なお、半値幅は、例えば、０．１ｐｐ

ｍ以上でもよい。

[0033] 硫酸アルミニウムにおけるＦＴ－ＩＲスペクトルにおいて、３０００ｃｍ$^{-1}$付近のＯＨ基伸縮振動に由来するピーク面積が、例えば、１０以上５０以下、好ましくは１５以上４０以下、より好ましくは２０以上３５以下である。これにより、急結性混和材の貯蔵安定性を向上できる。

[0034] 硫酸アルミニウムにおけるＦＴ－ＩＲスペクトルにおいて、１６００ｃｍ$^{-1}$付近のＯＨ基変角振動に由来するピーク面積が、例えば、１以上１０以下、好ましくは２．０以上８．０以下、より好ましくは２．０以上５．０以下である。これにより、急結性混和材の貯蔵安定性を向上できる。

[0035] 硫酸アルミニウムにおけるＦＴ－ＩＲスペクトルにおいて、３０００ｃｍ$^{-1}$付近のＯＨ基伸縮振動に由来するピーク面積をＡ、１６００ｃｍ$^{-1}$付近のＯＨ基変角振動に由来するピーク面積をＢ、１１００ｃｍ$^{-1}$付近のＳＯ$_4$基伸縮振動に由来するピーク面積をＣとする。

このようなＡ、Ｂ、Ｃを用いて、１１００ｃｍ$^{-1}$付近のＳＯ$_4$基伸縮振動に由来するピーク面積に対する３０００ｃｍ$^{-1}$付近のＯＨ基伸縮振動に由来するピーク面積の面積比を、Ａ／Ｃ×１００、１１００ｃｍ$^{-1}$付近のＳＯ$_4$基伸縮振動に由来するピーク面積に対する３０００ｃｍ$^{-1}$付近のＯＨ基伸縮振動に由来するピーク面積の面積比Ｔ１をＡ／Ｃ×１００から算出し、１１００ｃｍ$^{-1}$付近のＳＯ$_4$基伸縮振動に由来するピーク面積に対する１６００ｃｍ$^{-1}$付近のＯＨ基変角振動に由来するピーク面積の面積比Ｔ２をＢ／Ｃ×１００から算出する。

[0036] 面積比Ｔ１は、例えば、３５０以上６００以下、好ましくは４００以上５００以下、より好ましくは４００以上４５０以下である。これにより、急結性混和材の貯蔵安定性を向上できる。

[0037] 面積比Ｔ２は、例えば、３０以上７０以下、好ましくは４０以上７０以下、より好ましくは５０以上７０以下である。これにより、急結性混和材の貯蔵安定性を向上できる。

[0038] 硫酸アルミニウムの含有量は、$Al_2(SO_4)_3$換算で、急結性混和材１０

０質量％中、例えば、１質量％以上１０質量％以下、好ましくは２質量％以上９質量％以下、より好ましくは３質量％以上８質量％以下である。上記下限値以上とすることにより、凝結促進能を向上できる。上記上限値以下とすることにより、凝結促進能と強度発現性とのバランスを図ることができる。

[0039]（石膏）

急結性混和材は、石膏を含む。石膏により、強度発現性を向上できる。

石膏としては、硫酸カルシウムを含み、無水石膏、半水石膏、及び二水石膏等が挙げられる。

また、天然で産出する天然石膏や、産業副産物として得られる排脱石膏や弗酸副生無水石膏等が用いられてもよい。これらのうちの１種又は２種以上を使用することができる。中でも、付着強度の発現性の観点から、無水石膏を用いてもよい。

[0040] 石膏の含有量は、$CaSO_4$換算で、急結性混和材１００質量％中、例えば、１５質量％以上３０質量％以下、好ましくは１５質量％以上２５質量％以下、より好ましくは１５質量％以上２０質量％以下である。上記下限値以上とすることにより、強度発現性を向上できる。上記上限値以下とすることにより、急結性と強度発現性とのバランスを図ることができる。

[0041]（硫酸ナトリウム）

急結性混和材は、硫酸ナトリウムを含む。硫酸ナトリウムにより、強度発現性を向上できる。

硫酸ナトリウム以外のアルカリ金属硫酸塩として、硫酸カリウム、硫酸リチウム等を含んでもよい。

これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。この中でも、硫酸ナトリウムとして、中性無水ボウ硝を用いてもよい。

[0042] 硫酸ナトリウムの含有量は、Na_2SO_4換算で、急結性混和材１００質量％中、例えば、３質量％以上１２質量％以下、好ましくは４質量％以上１０質量％以下、より好ましくは５質量％以上１０質量％以下である。上記下限値以上とすることにより、強度発現性を向上できる。上記上限値以下とする

ことにより、急結性と強度発現性とのバランスを図ることができる。

[0043] 急結性混和材は、炭酸アルカリ（アルカリ金属炭酸塩）を含有しないか、又はカルシウムアルミネート１００質量％に対して０．０５質量％以下の含有量で炭酸アルカリを含有する。

炭酸アルカリとしては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、及び重炭酸ナトリウムが挙げられる。

[0044] このように、炭酸アルカリを実質的に含まないように構成することによって、急結性混和材における貯蔵安定性を向上できる。また、このような構成によって、急性混和材が硫酸アルミニウム水和物の１４～１８水和物を含む場合においても、その貯蔵安定性の低下を抑制できる。

[0045] 急結性混和材は、発明の効果を損なわない範囲で、上述の成分、すなわち、カルシウムアルミネート、硫酸アルミニウム、石膏、及び硫酸ナトリウム以外の、他の成分を含んでもよい。

他の成分として、例えば、SiO_2、TiO_2、Fe_2O_3、ＭｇＯ、K_2O等の一又は二以上が挙げられる。

[0046] 他の成分の含有量は、急結性混和材中、ＣａＯ及びAl_2O_3の合計１００質量％に対して、例えば、１０質量％以下、好ましくは９質量％以下、より好ましくは８質量％以下でもよい。

[0047] 以下、急結性混和材の粉体特性について説明する。

[0048] 急結性混和材について、レーザー回折散乱法で測定される体積頻度粒度分布において、累積値が５０％となる粒子径をＤ５０、累積値が１０％となる粒子径をＤ１０、累積値が９０％となる粒子径をＤ９０とする。

[0049] Ｄ５０が、例えば、６μｍ以上１５μｍ以下、好ましくは７μｍ以上１３μｍ以下、より好ましくは７μｍ以上１０μｍ以下である。

Ｄ１０が、例えば、１μｍ以上５μｍ以下、好ましくは１μｍ以上４μｍ以下、より好ましくは１μｍ以上３μｍ以下である。

（Ｄ５０－Ｄ１０）／Ｄ５０が、例えば、０．１以上１．０以下、好ましくは０．２以上０．８以下、より好ましくは０．３以上０．７以下である。

Ｄ１０，Ｄ５０，及び（Ｄ５０－Ｄ１０）／Ｄ５０をそれぞれ上記の範囲内に粒子径を調整することによって、急結性混和材における粉体搬送時の偏析の防止や貯蔵安定性と急結性とのバランスを図ることが可能となる。

[0050] Ｄ９０が、例えば、３０μｍ以上３００μｍ以下、好ましくは４０μｍ以上２００μｍ以下、より好ましくは５０μｍ以上１５０μｍ以下である。Ｄ９０を、上記の範囲内とすることで、急結性混和材における粉体搬送時の偏析の防止や貯蔵安定性と急結性とのバランスを図ることができる。

[0051] （Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０が、例えば、４．０以上３５．０以下、好ましくは５．０以上３５．０以下、より好ましくは５．０以上３０．０以下である。

（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０を、上記の範囲内とすることで、急結性混和材における粉体搬送時の偏析の防止や貯蔵安定性と急結性とのバランスを図ることができる。

[0052] 急結性混和材を、目開き７５μｍの篩を用いて篩分けを行い、この篩上に残存した篩上画分（Ａ）について、レーザー回折散乱法で体積頻度粒度分布を測定したとき、累積値が５０％となる粒子径をＤ５０、累積値が１０％となる粒子径をＤ１０とする。

Ｄ５０が、例えば、１３０μｍ以上４００μｍ以下、好ましくは１５０μｍ以上３５０μｍ以下、より好ましくは２００μｍ以上３００μｍ以下である。

Ｄ１０が、例えば、９０μｍ以上１２５μｍ以下、好ましくは１００μｍ以上１２５μｍ以下、より好ましくは１００μｍ以上１２０μｍ以下である。

篩上画分（Ａ）中のＤ５０，Ｄ１０を、上記の範囲内とすることで、急結性混和材における粉体搬送時の偏析の防止や貯蔵安定性と急結性とのバランスを図ることができる。

[0053] 急結性混和材を、目開き７５μｍの篩を用いて篩分けを行い、この篩を通過した篩下画分（Ｂ）について、レーザー回折散乱法で体積頻度粒度分布を

測定したとき、累積値が５０％となる粒子径をＤ５０、累積値が１０％となる粒子径をＤ１０とする。

[0054] Ｄ５０が、例えば、７μｍ以上１２μｍ以下、好ましくは８μｍ以上１１μｍ以下、より好ましくは８μｍ以上１０である。

Ｄ１０が、例えば、０．５μｍ以上６μｍ以下、好ましくは１μｍ以上５μｍ以下、より好ましくは１μｍ以上４μｍ以下である。

篩上画分（Ｂ）中のＤ５０，Ｄ１０を、上記の範囲内とすることで、急結性混和材における粉体搬送時の偏析の防止や貯蔵安定性と急結性とのバランスを図ることができる。

[0055] 篩上画分（Ｂ）中にCaF_2が含まれてもよい。これにより、急結性混和材における貯蔵安定性を向上できる。

[0056] 本実施形態では、たとえば急結性混和材中に含まれる各成分の種類や配合量、急結性混和材の調製方法等を適切に選択することにより、上記急結性混和材、篩上画分（Ａ）、篩下画分（Ｂ）中における、組成成分、Ｄ１０、Ｄ５０、Ｄ９０、（（Ｄ５０－Ｄ１０）／Ｄ５０）、及び（（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０）を制御することが可能である。これらの中でも、たとえば、カルシウムアルミネートの破砕や分級処理条件などを適切に調整すること、急結性混和材の構成材料を混合した後に得られた混合物における粒度分布と粒子径を連続的に測定し、その結果を用いて、任意のふるいを用いて粒子径をスクリーニングし、スクリーニングした粒子径を目的の粒度分布になるよう再び混合することで、粒度分布や粒子径を調整すること等が、上記急結性混和材、篩上画分（Ａ）、篩下画分（Ｂ）中における、組成成分、Ｄ１０、Ｄ５０、Ｄ９０、（（Ｄ５０－Ｄ１０）／Ｄ５０）、及び（（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０）を所望の数値範囲とするための要素として挙げられる。

[0057] 本実施形態のセメント組成物は、上記の急結性混和材と、セメントと、を含む。

セメント組成物は、各種のコンクリート用途に用いることができ、例えば、吹付用途、地盤へ注入あるいは地盤と攪拌し固化させる地盤改良用途、空

洞などの隙間を充填する用途などへも適用できる。

[0058] セメント組成物の一つの態様として、例えば、道路、鉄道及び導水路等のトンネルにおいて、露出した地山面へ吹付ける吹付け材料に使用できる。

[0059] 本実施形態の吹付け材料は、上記の急結性混和材、セメントを含むものである。

[0060] 急結性混和材の使用量は、使用する目的により異なるが、通常、セメント１００質量部中、例えば、１～２０質量部、好ましくは３～１０質量部でもよい。

[0061] セメントとしては、普通、早強、超早強、低熱、及び中庸熱等の各種ポルトランドセメント、これらポルトランドセメントに高炉スラグ、フライアッシュ、又はシリカを混合した各種混合セメント、都市ゴミ焼却灰や下水汚泥焼却灰などを原料として製造された廃棄物利用セメント、いわゆるエコセメント（Ｒ）、及び石灰石粉末等を混合したフィラーセメント、並びに、アルミナセメント、サルフォアルミネートセメント、石灰石焼成粘土セメント（ＬＣ３）等が挙げられる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0062] 水の使用量は特に限定されるものではないが、通常、セメントと急結性混和材とからなるセメント組成物に対して、水／セメント組成物比が、例えば、２５～７０質量%程度であり、３０～６０質量%でもよい。

[0063] 混練方法は、一般に用いられる方法で、特に限定されるものではない。混合装置としては、既存のいかなる撹拌装置も使用可能であり、例えば、傾胴ミキサー、オムニミキサー、Ｖ型ミキサー、ヘンシェルミキサー、及びナウターミキサー等が使用可能である。

[0064] 混合は、それぞれの材料を施工時に混合してもよいし、あらかじめ一部を、あるいは全部を混合しておいても差し支えない。

[0065] 吹付け材料は、さらに、砂や砂利などの骨材、繊維物質、膨張材、急硬材、凝結調整剤、減水剤、高性能減水剤、ＡＥ剤、ＡＥ減水剤、高性能ＡＥ減水剤、増粘剤、防錆剤、防凍剤、水和熱抑制剤、高分子エマルジョン、ベン

トナイトやモンモリロナイトなどの粘土鉱物、ゼオライト、ハイドロタルサイト、及びハイドロカルマイト等のイオン交換体、硫酸アルミニウムなどの硫酸塩、リン酸塩、並びに、ホウ酸等のうちの一種又は二種以上のその他の混和材、を本発明の目的を実質的に阻害しない範囲で併用することが可能である。

[0066] また、吹付け材料は、アルミニウム塩を含む液体急結剤を含んでもよい。

アルミニウム塩としては、例えば、硫酸アルミニウム等が挙げられる。

[0067] 本実施形態の吹付工法としては、乾式吹付工法も施工できるが、粉塵量を低減する観点から、急結性混和材を使用する前に予め水をセメントコンクリート側に加えて混練りした湿式吹付工法を使用することが好ましい。

[0068] 湿式吹付工法としては、セメント、細骨材、粗骨材、及び水を加えて混練して吹付コンクリートとしたものを空気圧送し、途中にＹ字管を設け、その一方から急結剤供給装置により急結性混和材を空気圧送し、合流混合して急結性湿式吹付コンクリートとしたものを吹付ける方法が挙げられる。

[0069] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

以下、参考形態の例を付記する。

１． カルシウムアルミネート、硫酸アルミニウム、石膏、及び硫酸ナトリウムを含む、粉体状の急結性混和材であって、

CaF_2を含む、急結性混和材。

２． １．に記載の急結性混和材であって、

リートベルト法による定量分析したときの前記CaF_2の含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、０．３質量％以上２質量％以下である、急結性混和材。

３． １．又は２．に記載の急結性混和材であって、

前記硫酸アルミニウムは、下記の条件で測定される固体^{27}ＡＩ－ＮＭＲに

よって得られるスペクトルにおいて、化学シフト－５．０ｐｐｍ以上０ｐｐｍ以下の範囲にピークを有する、急結性混和材。

（条件）

観測核：^{27}Ａｌ

試料管回転数：１０ＫＨｚ

測定温度：２５℃

パルス幅：３．３μｓｅｃ（９０°パルス）

待ち時間：５秒

外部標準：硝酸アルミニウム

４．　３．に記載の急結性混和材であって、

前記硫酸アルミニウムにおいて、化学シフト－５．０ｐｐｍ以上０ｐｐｍ以下の範囲にピークの半値幅が１０．０ｐｐｍ以下である、急結性混和材。

５．　１．～４．のいずれか一つに記載の急結性混和材であって、

前記硫酸アルミニウムにおけるＦＴ－ＩＲスペクトルにおいて、１１００ｃｍ$^{-1}$付近のＳＯ$_4$基伸縮振動に由来するピーク面積に対する３０００ｃｍ$^{-1}$付近のＯＨ基伸縮振動に由来するピーク面積の面積比が、３５０以上６００以下である、急結性混和材。

６．　１．～５．のいずれか一つに記載の急結性混和材であって、

前記硫酸アルミニウムにおけるＦＴ－ＩＲスペクトルにおいて、１１００ｃｍ$^{-1}$付近のＳＯ$_4$基伸縮振動に由来するピーク面積に対する１６００ｃｍ$^{-1}$付近のＯＨ基変角振動に由来するピーク面積の面積比が、３０以上７０以下である、急結性混和材。

７．　１．～６．のいずれか一つに記載の急結性混和材であって、

前記硫酸アルミニウムが、少なくとも硫酸アルミニウムの１７水和物を含む、急結性混和材。

８．　１．～７．のいずれか一つに記載の急結性混和材であって、

炭酸アルカリを含有しないか、又は前記カルシウムアルミネート１００質量％に対して０．０５質量％以下の含有量で炭酸アルカリを含有する、急結

性混和材。

９．　１．～８．のいずれか一つに記載の急結性混和材であって、

前記カルシウムアルミネートの含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、６０質量％以上８０質量％以下である、急結性混和材。

１０．　１．～９．のいずれか一つに記載の急結性混和材であって、

前記硫酸アルミニウムの含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、１質量％以上１０質量％以下である、急結性混和材。

１１．　１．～１０．のいずれか一つに記載の急結性混和材であって、

前記石膏の含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、１５質量％以上３０質量％以下である、急結性混和材。

１２．　１．～１１．のいずれか一つに記載の急結性混和材であって、

前記硫酸ナトリウムの含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、３質量％以上１２質量％以下である、急結性混和材。

１３．　１．～１２．のいずれか一つに記載の急結性混和材であって、

レーザー回折散乱法で測定される当該急結性混和材の体積頻度粒度分布において、累積値が５０％となる粒子径をＤ５０、累積値が１０％となる粒子径をＤ１０としたとき、

Ｄ５０が６μｍ以上１５μｍ以下、

Ｄ１０が１μｍ以上５μｍ以下、及び

（Ｄ５０－Ｄ１０）／Ｄ５０が０．１以上１．０以下である、急結性混和材。

１４．　１３．に記載の急結性混和材であって、

レーザー回折散乱法で測定される当該急結性混和材の体積頻度粒度分布において、累積値が９０％となる粒子径をＤ９０としたとき、

Ｄ９０が３０μｍ以上３００μｍ以下である、急結性混和材。

１５．　１４．に記載の急結性混和材であって、

（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０が４．０以上３５．０以下である、急結性混和材。

１６．　１．～１５．のいずれか一つに記載の急結性混和材、及びセメントを含む、吹付け材料。

１７．　１６．に記載の吹付け材料であって、

アルミニウム塩を含有する液体急結剤を含む、吹付け材料。

実施例

[0070]　以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

[0071]　硫酸アルミニウム・１７水和物、硫酸アルミニウム・脱水塩、硫酸アルミニウム・無水塩について、下記の条件に基づいて固体^{27}ＡＩ－ＮＭＲ測定、ＦＴ－ＩＲ測定を行った。

[0072]（固体^{27}ＡＩ－ＮＭＲ測定の条件）

観測核：^{27}ＡＩ

試料管回転数：１０ＫＨｚ

測定温度：２５℃

パルス幅：３．３μｓｅｃ（９０°パルス）

待ち時間：５秒

外部標準：硝酸アルミニウム

日本電子株式会社製の超伝導核磁気共鳴装置（ＥＣＸ－４００）を用いて上記した条件で行い、ピークの化学シフト及び半値幅を測定した。

[0073]（ＦＴ－ＩＲの条件）

ＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換赤外分光分析）は、ＡＴＲ法によりパーキンエルマー社製のＦｒｏｎｔｉｅｒを用いて測定した。測定は、１回反射型ＡＴＲを用いてバックグラウンド測定を行った後、サンプルをセットし、スキャニング回数１６回でサンプル表面を測定した。測定結果は、縦軸（Ｙ軸）を吸光度、横軸を波数として出力し、３０００ｃｍ$^{-1}$近傍のＯＨ基伸縮振動、及び１６００ｃｍ$^{-1}$近傍のＯＨ基変角振動に由来するピーク面積（積分値）、１１００ｃｍ$^{-1}$近傍のSO_4基伸縮振動に由来するピーク面積（積分値）を解析ソフト（パーキンエルマー社製のＳｐｅｃｔｒｕｍ）によって算出した

。

[0074] 以下、各硫酸アルミニウムにおける固体^{27}ＡＩ－ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲの測定結果を表１に示す。

[0075] [表1]

表1

硫酸アルミニウム	固体^{27}Al－NMR		FT－IR			
	化学シフト (ppm)	半値幅 (ppm)	3000cm^{-1} ピーク面積A	1600cm^{-1} ピーク面積B	1100cm^{-1} ピーク面積C	ピーク面積比 A/C×100	ピーク面積比 B/C×100
硫酸アルミニウム・17水和物	0	6.0	31.0	4.2	7.2	430.6	58.3
硫酸アルミニウム・脱水塩	-7.33	26.5	26.5	3.5	13.6	194.9	25.7
硫酸アルミニウム・無水塩	-24.92	7.8	21.5	2.4	26.6	80.8	9.2

[0076] ［実験例Ａ］

（急結性混和材の調製）

急結性混和材は、表２に示す配合量となるよう各種材料を混合して混合物を得た。使用した材料を下記に示す。

ＣＡ：カルシウムアルミネート（非晶質、ＣａＯ／$Ａｌ_2Ｏ_3$モル比：２．４、ガラス化率：９５％）

ＡＳ：硫酸アルミニウム（１７水和物、上記の固体^{27}ＡＩ－ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲの測定に使用したもの）

ＣＳ：石膏（無水和物、市販品）

ＮＳ：硫酸ナトリウム（無水和物、市販品）

$ＣａＦ_2$：フッ化カルシウム（市販品）

[0077]

[表2]

表2

急結性混和材	CA	AS	CS	NS	CaF_2	
A1	65.0	4.0	20.0	10.0	1.0	実施例
A2	80.0	1.0	15.0	3.0	1.0	実施例
A3	65.0	1.0	25.0	8.0	1.0	実施例
A4	65.0	5.0	20.0	9.0	1.0	実施例
A5	65.0	10.0	15.0	9.0	1.0	実施例
A6	70.0	10.0	15.0	4.0	1.0	実施例
A7	60.0	5.0	30.0	4.0	1.0	実施例
A8	70.0	7.0	19.0	3.0	1.0	実施例
A9	70.0	9.0	15.0	5.0	1.0	実施例
A10	70.0	7.0	10.0	12.0	1.0	実施例
A11	70.0	10.0	15.0	5.0	-	比較例
A12	70.0	10.0	15.0	4.7	0.3	実施例
A13	60.0	10.0	20.0	9.0	1.0	実施例
A14	60.0	5.0	30.0	3.0	2.0	実施例

[0078] 得られた混合物について、レーザー回折散乱法を用いて粒度分布と粒子径を連続的に測定し、その測定結果をもとに、任意のふるいを用いてスクリーニングした。スクリーニングした粒子径を下記に示す粒度分布になるよう再び混合して、急結性混和材Ａ１～Ａ１４を調整した。

Ｄ１０：５μｍ

Ｄ５０：２０μｍ

Ｄ９０：２００μｍ

（Ｄ５０－Ｄ１０）／Ｄ５０＝０．８

（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０＝９．８

[0079] 次に、普通ポルトランドセメント（ｐＨ１４、工業品）１００質量部と、得られた急結性混和材質量１０部と、水（上水道水）４０質量部と混合し、試験サンプルを得た。得られた試験サンプルを用いて、凝結試験を行った。凝結試験は、ＪＩＳ　Ｒ５２０１「セメントの物理試験方法」に準拠し、始発時間及び終結時間を計測した。

[0080]

[表3]

表3

急結性混和材	凝結時間(分)		各保管日数毎の凝結始発時間(分)			各保管日数毎の材齢28日圧縮強度(N/mm^2)			区分
	始発時間	終結時間	0日	7日	14日	0日	7日	14日	
A1	0.75	3	1	1	1	55	55	55	実施例
A2	0.75	3.5	0.75	0.75	0.75	56	56	56	実施例
A3	1	4	1	1	1	55	55	55	実施例
A4	0.75	5	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
A5	0.75	4	0.75	0.75	0.75	54	55	55	実施例
A6	0.75	3	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
A7	1	2	1	1	1	55	55	55	実施例
A8	0.75	4	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
A9	0.75	3	0.75	0.75	0.75	53	53	53	実施例
A10	0.75	3	0.75	0.75	0.75	54	54	54	実施例
A11	0.75	3	5	30	30	50	48	48	比較例
A12	0.75	3	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
A13	1	3	1	1	1	55	55	55	実施例
A14	1	3	1	1	1	55	55	55	実施例

[0081] 表３の結果から、急結性混和材を構成する材料比率はカルシウムアルミネートが６０～８０質量%、硫酸アルミニウムが１～１０質量%、石膏が１５

～３０質量％、硫酸ナトリウムが３～１２質量％が適する割合であることが分かる。また、CaF_2が０．３～２質量％であれば、CaF_2を含まない場合と比べて、急結性及び貯蔵安定性を向上できることが分かった。

[0082] ［実験例Ｂ］

実験例Ａにおいて、急結性能が確認された配合を用いて、粒子径、粒度分布を変化させ、急結性混和材の貯蔵安定性について評価した。

実験例Ａと同様にして、カルシウムアルミネートが６０質量％、硫酸アルミニウムが１０質量％、石膏が２０質量％、硫酸ナトリウムが９質量％、フッ化カルシウムが１質量％の配合にて材料を混合し、得られた混合物について、粒子径、粒度分布を変化させ、表４の粒子径、粒度分布を有する急結性混和材Ｂ１～Ｂ１５を調整した。

なお、急結性混和材Ｂ２、Ｂ７、Ｂ１２については、炭酸アルカリとして炭酸ナトリウム（市販品）をカルシウムアルミネート１００質量％に対して０．０５質量％をさらに配合し、急結性混和材Ｂ３、Ｂ８、Ｂ１３については、炭酸アルカリとして炭酸ナトリウム（市販品）をカルシウムアルミネート１００質量％に対して０．０６質量％をさらに配合し、その他の急結性混和材には炭酸アルカリを配合しなかった。

[0083] また、いずれの急結性混和材Ｂ１～Ｂ１５において、目開き篩い７５μｍの篩を用い、篩いに残存した篩い上画分（Ａ）と篩い下画分（Ｂ）の粒度は下記の範囲内であった。

（Ａ）Ｄ１０：９０～１２５μｍ、Ｄ５０：１３０～４００μｍ

（Ｂ）Ｄ１０：０．５～６μｍ、Ｄ５０：７～１２μｍ

[0084]

[表4]

表４

急結性混和材	D10（μm）	D50（μm）	D90（μm）	(D50-D10)/D50	(D90-D10)/D50	
B1	1	10	150	0.9	14.9	実施例
B2	3	15	160	0.8	10.5	実施例
B3	3	15	160	0.8	10.5	実施例
B4	3	15	160	0.8	10.5	実施例
B5	5	20	200	0.8	9.8	実施例
B6	3	6	150	0.5	24.5	実施例
B7	3	6	150	0.5	24.5	実施例
B8	3	6	150	0.5	24.5	実施例
B9	4	6	200	0.3	32.7	実施例
B10	5	15	170	0.7	11.0	実施例
B11	3	10	50	0.7	4.7	実施例
B12	3	10	50	0.7	4.7	実施例
B13	3	10	50	0.7	4.7	実施例
B14	5	8	150	0.4	18.1	実施例
B15	2	10	300	0.8	29.8	実施例

[0085] 作製した急結性混和材を袋に詰め、温度２０℃、湿度６０％の室内で所定の日数保管した後、普通ポルトランドセメント（ｐＨ１４、工業品）１００質量部、急結性混和材１０質量部、水（上水道水）４０質量部を混合し、試験サンプルを得た。得られた試験サンプルを用いて、凝結試験及び圧縮強度の測定を行った。

凝結試験及び圧縮強度の測定は、ＪＩＳ　Ｒ５２０１「セメントの物理試験方法」に準拠して行った。凝結試験は、凝結の始発時間を測定した。

[0086]

[表5]

表5

急結性混和材	各保管日数毎の凝結始発時間（分）			各保管日数毎の材齢28日圧縮強度（N/mm^2）			
	0日	7日	14日	0日	7日	14日	
B1	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
B2	1	1	1	55	55	55	実施例
B3	0.75	2	2	55	53	53	実施例
B4	1	1	1	55	55	55	実施例
B5	1	1	1	53	55	55	実施例
B6	0.75	1	1	55	55	55	実施例
B7	1	1	1	55	55	55	実施例
B8	1	2	2	55	53	53	実施例
B9	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
B10	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
B11	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
B12	0.75	1	1	55	55	55	実施例
B13	1	3	3	55	54	53	実施例
B14	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
B15	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例

[0087] 表５の結果から、粒子径、粒度分布を適切に調整することによって急結性能及び貯蔵安定性が優れた急結性混和材を実現できることが示された。

[0088] ［実験例Ｃ］

実験例Ａ、Ｂにより急結性能が確認された急結性混和材の配合において、目開き７５μｍの篩を用いたときの篩上画分（Ａ）と篩下画分（Ｂ）の粒子径、粒度分布を調整した急結性混和材Ｃ１～Ｃ１０を作製し、実験例Ｂと同様の方法にて貯蔵安定性能を評価した。

[0089] 実験例Ａと同様にして、カルシウムアルミネートが６０質量％、硫酸アル

ミニウムが１０質量％、石膏が２０質量％、硫酸ナトリウムが９質量％、フッ化カルシウムが１質量％の配合にて材料を混合し、得られた混合物について、粒子径、粒度分布を変化させ、目開き７５μｍの篩を用いたときの篩上画分（Ａ）と篩下画分（Ｂ）粒子径を調整し、表６の（Ａ）の粒子径、（Ｂ）の粒子径を有する急結性混和材Ｃ１～Ｃ１０を調整した。

[0090] なお、作製した急結性混和材Ｃ１～Ｃ１０の粒度分布は下記の範囲内である。

Ｄ１０：１～５μｍ、Ｄ５０：６～１５μｍ、Ｄ９０：５０～３００μｍ

[0091] [表6]

表6

急結性混和材	篩上画分(A)		篩下画分(B)		
	D10（μm）	D50（μm）	D10（μm）	D50（μm）	
C1	90	160	3.0	10.0	実施例
C2	100	200	4.0	11.0	実施例
C3	125	200	5.0	10.0	実施例
C4	90	130	2.0	10.0	実施例
C5	125	300	6.0	12.0	実施例
C6	125	400	6.0	12.0	実施例
C7	110	300	0.5	10.0	実施例
C8	100	210	3.0	11.0	実施例
C9	110	200	6.0	12.0	実施例
C10	100	200	2.0	7.0	実施例

[0092] [表7]

表7

急結性混和材	各保管日数毎の凝結始発時間(分)			各保管日数毎の材齢28日圧縮強度(N/mm^2)			
	0日	7日	14日	0日	7日	14日	
C1	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
C2	1	1	1	57	57	57	実施例
C3	1	1	1	53	55	55	実施例
C4	1	1	1	55	55	55	実施例
C5	0.75	1	1	55	55	55	実施例
C6	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
C7	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
C8	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
C9	0.75	0.75	0.75	55	55	55	実施例
C10	0.75	0.75	0.75	57	57	57	実施例

[0093] 表７の結果より、目開き７５μｍの篩を用いたときの篩上画分（Ａ）と篩

下画分（Ｂ）の粒子径、粒度分布を適切に調整することによって、急結性能及び貯蔵安定性が優れた急結性混和材を実現できることが示された。

[0094] ［実験例Ｄ］

実験例Ａ～Ｃで急結性能及び貯蔵安定性が確認された配合の急結性混和材を用いて作製した吹付け材料について、吹付け試験を実施した。

[0095] セメント３６０ｋｇ、水２１６ｋｇ、細骨材１０４９ｋｇ、粗骨材（新潟県姫川水系６号砕石、密度２．６７ｇ／ｃｍ^3）７１６ｋｇのコンクリート（吹付けコンクリート）を調製した。ＭＡＹＣＯ社（Ｓｕｐｒｅｍａ）のコンクリートポンプで５ｍ^3／ｈの設定でコンクリートをポンプ圧送し、途中で別系統からの圧縮空気と混合合流させて空気搬送した。さらに、吐出前３ｍ地点で、下記の表８に示す粉状の急結性混和材を搬送装置Ｗｅｒｎｅｒ　Ｍａｄｅｒ社（WM－１４　ＦＵ）でセメント１００部に対して１０部となるように、当該急結性混和材を空気搬送されたコンクリートと混合合流させて急結材料とし、ノズル先より鉄板に吹付けた。吹付けてからの初期強度、長期強度について検討した。なお、急結剤搬送装置への急結剤の供給はＳｐｉｒｏｆｌｏｗ社（ＦＬＥＸＩＢＬＥ　ＳＣＲＥＷ　ＣＯＮＶＥＹＯＲ）の装置を用い、それぞれの装置は電気信号にて連動して制御されている。

[0096] 初期強度：ＪＳＣＥ－Ｇ５６１に準じて型枠に吹付けて、材齢１０分、３時間、１日時点での引き抜き強度より、圧縮強度に換算し、初期強度を測定した。

[0097] 長期強度：ＪＳＣＥ－Ｆ５６１、ＪＩＳ　Ａ１１０７に準じて型枠に吹付けて、材齢７日、２８日時点でコアを採取して、圧縮強度を測定した。

[0098] [表8]

表8

急結性混和材	初期強度（Nmm^2）			長期強度（Nmm^2）	
	10分	3時間	1日	7日	28日
B1	1.5	3.5	10	27	48
B9	1.5	3.4	10	17	49
B10	1.5	3.2	9.8	27	48
B13	1.4	3.3	9.7	26.5	48
C1	1.4	3.4	10	26.5	48

[0099] 表８より、吹付けコンクリートの初期強度、長期強度ともに良好な結果を得た。

[0100] 各実施例の急結性混和材は、各比較例と比較して、貯蔵安定性、及び急結性に優れる結果を示した。このような実施例の急結性混和材は、吹付け材料に好適に用いることが可能である。

[0101] この出願は、２０２０年１１月９日に出願された日本出願特願２０２０－１８６６５３号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] カルシウムアルミネート、硫酸アルミニウム、石膏、及び硫酸ナトリウムを含む、粉体状の急結性混和材であって、

CaF_2を含み、

リートベルト法による定量分析したときの前記CaF_2の含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、０．３質量％以上２質量％以下、

前記カルシウムアルミネートの含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、６０質量％以上８０質量％以下、

前記硫酸アルミニウムの含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、１質量％以上１０質量％以下、

前記石膏の含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、１５質量％以上３０質量％以下、および

前記硫酸ナトリウムの含有量が、当該急結性混和材１００質量％中、３質量％以上１２質量％以下である、

急結性混和材。

[請求項2] 請求項１に記載の急結性混和材であって、

前記硫酸アルミニウムは、下記の条件で測定される固体^{27}Ａｌ－ＮＭＲによって得られるスペクトルにおいて、化学シフト－５．０ｐｐｍ以上０ｐｐｍ以下の範囲にピークを有する、急結性混和材。

（条件）

観測核：^{27}Ａｌ

試料管回転数：１０ＫＨｚ

測定温度：２５℃

パルス幅：３．３μｓｅｃ（９０°パルス）

待ち時間：５秒

外部標準：硝酸アルミニウム

[請求項3] 請求項２に記載の急結性混和材であって、

前記硫酸アルミニウムにおいて、化学シフト－５．０ｐｐｍ以上０ｐｐｍ以下の範囲にピークの半値幅が１０．０ｐｐｍ以下である、急結性混和材。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか一項に記載の急結性混和材であって、

前記硫酸アルミニウムにおけるＦＴ－ＩＲスペクトルにおいて、１１００ｃｍ$^{-1}$付近のSO_4基伸縮振動に由来するピーク面積に対する３０００ｃｍ$^{-1}$付近のＯＨ基伸縮振動に由来するピーク面積の面積比が、３５０以上６００以下である、急結性混和材。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか一項に記載の急結性混和材であって、

前記硫酸アルミニウムにおけるＦＴ－ＩＲスペクトルにおいて、１１００ｃｍ$^{-1}$付近のSO_4基伸縮振動に由来するピーク面積に対する１６００ｃｍ$^{-1}$付近のＯＨ基変角振動に由来するピーク面積の面積比が、３０以上７０以下である、急結性混和材。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載の急結性混和材であって、

前記硫酸アルミニウムが、少なくとも硫酸アルミニウムの１７水和物を含む、急結性混和材。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか一項に記載の急結性混和材であって、

炭酸アルカリを含有しないか、又は前記カルシウムアルミネート１００質量％に対して０．０５質量％以下の含有量で炭酸アルカリを含有する、急結性混和材。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の急結性混和材であって、

レーザー回折散乱法で測定される当該急結性混和材の体積頻度粒度分布において、累積値が５０％となる粒子径をＤ５０、累積値が１０％となる粒子径をＤ１０としたとき、

Ｄ５０が６μｍ以上１５μｍ以下、

Ｄ１０が１μｍ以上５μｍ以下、及び

（Ｄ５０－Ｄ１０）／Ｄ５０が０．１以上１．０以下である、急結性混和材。

[請求項9] 請求項８に記載の急結性混和材であって、

レーザー回折散乱法で測定される当該急結性混和材の体積頻度粒度分布において、累積値が９０％となる粒子径をＤ９０としたとき、

Ｄ９０が３０μｍ以上３００μｍ以下である、急結性混和材。

[請求項10] 請求項９に記載の急結性混和材であって、

（Ｄ９０－Ｄ１０）／Ｄ５０が４．０以上３５．０以下である、急結性混和材。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれか一項に記載の急結性混和材、及びセメントを含む、吹付け材料。

[請求項12] 請求項１１に記載の吹付け材料であって、

アルミニウム塩を含有する液体急結剤を含む、吹付け材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/038959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 22/08(2006.01)i; ***C04B 22/12***(2006.01)i; ***C04B 22/14***(2006.01)i; ***C04B 28/02***(2006.01)i; ***E21D 11/10***(2006.01)i; *C04B 103/14*(2006.01)n
FI: C04B22/08 Z; C04B22/12; C04B22/14 A; C04B22/14 B; C04B28/02; E21D11/10 D; C04B103:14

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)

C04B22/08; C04B22/12; C04B22/14; C04B28/02; E21D11/10; C04B103/14

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 6793270 B1 (DENKA CO., LTD.) 02 December 2020 (2020-12-02) examples	1-12
A	JP 2019-43806 A (DENKA CO., LTD.) 22 March 2019 (2019-03-22) entire text	1-12
A	JP 3-75249 A (DENKI KAGAKU KOGYO K. K.) 29 March 1991 (1991-03-29) entire text	1-12
A	JP 2016-108235 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 20 June 2016 (2016-06-20) entire text	1-12
A	JP 2019-210167 A (TAIHEIYO MATERIAL K. K.) 12 December 2019 (2019-12-12) entire text	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
10 November 2021	**22 November 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/038959

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 6793270 B1	02 December 2020	(Family: none)	
JP 2019-43806 A	22 March 2019	(Family: none)	
JP 3-75249 A	29 March 1991	(Family: none)	
JP 2016-108235 A	20 June 2016	(Family: none)	
JP 2019-210167 A	12 December 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/038959

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B 22/08(2006.01)i; C04B 22/12(2006.01)i; C04B 22/14(2006.01)i; C04B 28/02(2006.01)i; E21D 11/10(2006.01)i; C04B 103/14(2006.01)n
FI: C04B22/08 Z; C04B22/12; C04B22/14 A; C04B22/14 B; C04B28/02; E21D11/10 D; C04B103:14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B22/08; C04B22/12; C04B22/14; C04B28/02; E21D11/10; C04B103/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
P, X	JP 6793270 B1（デンカ株式会社）02.12.2020（2020-12-02） 実施例	1-12
A	JP 2019-43806 A（デンカ株式会社）22.03.2019（2019-03-22） 全文	1-12
A	JP 3-75249 A（電気化学工業株式会社）29.03.1991（1991-03-29） 全文	1-12
A	JP 2016-108235 A（住友大阪セメント株式会社）20.06.2016（2016-06-20） 全文	1-12
A	JP 2019-210167 A（太平洋マテリアル株式会社）12.12.2019（2019-12-12） 全文	1-12

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
10.11.2021	22.11.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
末松　佳記 4T 2584
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/038959

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6793270 B1	02.12.2020	（ファミリーなし）	
JP 2019-43806 A	22.03.2019	（ファミリーなし）	
JP 3-75249 A	29.03.1991	（ファミリーなし）	
JP 2016-108235 A	20.06.2016	（ファミリーなし）	
JP 2019-210167 A	12.12.2019	（ファミリーなし）	