

(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
2024年10月3日(03.10.2024)

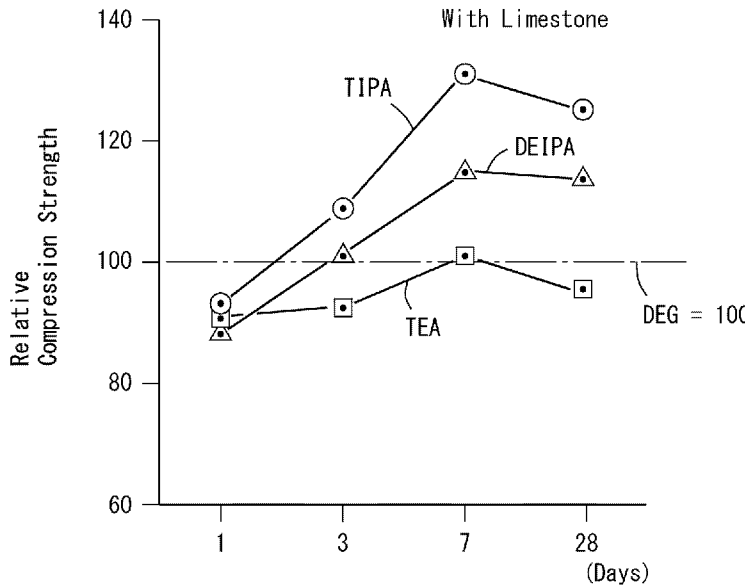


(10) 国際公開番号
WO 2024/204338 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 28/02 (2006.01) C04B 22/14 (2006.01)
C04B 14/28 (2006.01) C04B 24/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/012240
- (22) 国際出願日: 2024年3月27日(27.03.2024)
- (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 2023-059618 2023年3月31日(31.03.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 森 明義 (MORI Akiyoshi); 〒7458648 山口県周南市御影町1-1 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 安達 丈 (ADACHI Jo); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 茶林 敬司 (CHABAYASHI Takashi); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 塩入 明, 外 (SHIOIRI Akira et al.); 〒6590065 兵庫県芦屋市公光町9番7-302号室 Hyogo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDRAULIC COMPOSITION SLURRY

(54) 発明の名称: 水硬性組成物スラリーの製造方法



Embodiment

(57) Abstract: To improve strength development in cement that uses low IM cement clinker. A powder of low IM cement clinker, in which the total amount of C₃A and C₄AF calculated by the Bogue formula is 22-40 mass% inclusive and the iron modulus (IM) representing the mass ratio of Al₂O₃ and Fe₂O₃ in the cement clinker is 0.8-1.3, is mixed with water, and a hydraulic composition slurry is produced. The low IM cement clinker powder contains at least limestone powder and gypsum powder in addition to the cement clinker. When mixing with water, triisopropanolamine

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, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))
-

(TIPA) and/or diethanolisopropanolamine (DEIPA) is added.

(57) 要約: 低IMセメントクリンカーを用いたセメントにおいて、強度発現性を向上させる。ボーグ式により算出される C_3A と C_4AF の合計量が22質量%以上40質量%以下で、かつセメントクリンカー中の Al_2O_3 と Fe_2O_3 の質量比を表す鉄率(IM)が0.8~1.3である、低IMセメントクリンカーの粉末を水と混合し、水硬性組成物スラリーを製造する。低IMセメントクリンカー粉末は、セメントクリンカーの他に、少なくとも石灰石粉末とセッコウ粉末を含む。水との混合時に、トリイソプロパノールアミン(TIPA)及び/又はジエタノールイソプロパノールアミン(DEIPA)を添加する。

明 細 書

発明の名称：水硬性組成物スラリーの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、水硬性組成物スラリーの製造方法に係る。
- [0002] 本発明は、セメントクリンカーと、セッコウ、石灰石、添加剤、および水を含む水硬性組成物スラリーの製造方法に関する。詳しくは、セメントクリンカーとセッコウと石灰石の混合物を水と混合する際に、特定の添加剤を加えることにより、水硬性組成物の強度発現性を改善することに関する。

背景技術

- [0003] セメント産業は、大量生産・大量消費型産業であり、省資源・省エネルギーは、それまでも、そしてこれからも最重要課題であり続けると考えられる。例えば、最も大量に製造されているポルトランドセメントを製造するためには、所定の化学組成に調製された原料を、 $1450^{\circ}\text{C}\sim 1550^{\circ}\text{C}$ もの高温で焼成してセメントクリンカーとする必要があり、この温度を得るためのエネルギーコストは膨大なものとなる。
- [0004] 一方、近年の地球環境問題と関連して、廃棄物、副産物等の有効利用は重要な課題となっている。セメント産業、セメント製造設備の特徴を生かし、セメント製造時に原料や燃料として廃棄物を有効利用あるいは処理を行うことは、安全かつ大量処分が可能という観点から有効とされている。
- [0005] 本発明者等は、廃棄物由来の鋳物含有割合を多くして低温焼成を可能にしつつ、かつ強度等の物性も良好なセメントクリンカーとして、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ （以下、 C_3A ）および $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ （以下、 C_4AF ）の合計量が22%以上、 C_3S 量が60%以上であり、かつ鉄率（ I.M. ）が1.3以下であるセメントクリンカー（以下、低 I.M セメントクリンカーともいう）を既に提案している（特許文献1：JP 5665,638B）。
- [0006] 従来から、ポルトランドセメントの製造の粉砕工程において、セメントクリンカーの粉砕効率を向上させる為、ジエチレングリコール等の粉砕助剤が

使用されてきており、一部でトリエタノールアミンやトリスプロパノールアミンも使用されてきた（例えば、非特許文献1参照）。

[0007] また本発明者らは、ジエタノールイソプロパノールアミンなどの粉砕助剤により、セメントの圧縮強度が向上することを見出した（特許文献2（JP 6825, 171B））。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：JP 5665, 638B

特許文献2：JP 6825, 171B

非特許文献

[0009] 非特許文献1：日本セラミック協会編、「セラミック工学ハンドブック（第2版）」、技報堂出版、2002年3月31日発行、第231頁左欄

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記低IMセメントクリンカーを用いれば、従来のセメントに比べ、廃棄物使用量を増やすことが可能であり、しかも、製造する際の焼成温度を低減することが可能である。そして、よりいっそう良好な強度発現性を備える水硬性組成物スラリーが求められている。

[0011] この発明の課題は、水硬性組成物スラリーの強度発現性を向上させることにある。

課題を解決するための手段

[0012] この発明では、ボグ式により算出される C_3A と C_4AF の合計量が22質量%以上40質量%以下で、かつセメントクリンカー中の Al_2O_3 の Fe_2O_3 に対する質量比を表す鉄率（IM）が0.8~1.3である、低IMセメントクリンカー粉末を水と混合し、水硬性組成物スラリーを製造する。そして、前記低IMセメントクリンカー粉末は、低IMセメントクリンカーの他に、少なくとも石灰石粉末とセッコウ粉末を含み、かつ、水との混合時に、トリスプロ

ロパノールアミン（TIPA）及び／又はジエタノールイソプロパノールアミン（DEIPA）を添加する。

[0013] 特許文献2では、低IMセメントクリンカーの粉砕時にDEIPAを添加し、DEIPAは粉砕助剤である。これに対して本発明では、水との混合時にDEIPA及び又はTIPAを添加する。表4及び図2から明らかなように、DEIPA及び又はTIPAを、粉砕時ではなく水との混合時に添加し、しかも低IMセメントクリンカー粉末が石灰石粉末を含むと、TIPAとDEIPAも高い強度発現性を与え、特にTIPAは極めて高い強度発現性を与える。これに対して、低IMセメントクリンカー粉末が石灰石粉末を含まない場合、TIPAは強度発現性に寄与せず、DEIPAは強度発現性を僅かに向上させるに過ぎない（表3及び図1）。またTIPAとDEIPAを粉砕時に添加し、しかも石灰石を混合しない場合、DEIPAの強度への寄与は僅かで、TIPAは強度発現性に寄与しない（表2）。

[0014] TIPA及び／又はDEIPAは、例えば水と低IMセメントクリンカー粉末との混合を開始した直後のスラリーに、添加しても良い。しかし、低IMセメントクリンカー粉末との混合前の水に添加すると、これらを均一にかつ十分に作用させることができる。

[0015] 好ましくは、低IMセメントクリンカー粉末100質量部に対し、水を30質量部以上で100質量部以下、より好ましくは水を40質量部以上で65質量部以下、混合する。混合時の水温は例えば5℃以上35℃以下とする。水との混合時間、混合に用いる装置等は、例えば定法に従って定める。

[0016] 好ましくは、TIPA及び／又はDEIPAを、合計量で、前記低IMセメントクリンカー粉末100質量部に対し、0.01質量部以上で0.05質量部以下添加する。TIPAとDEIPAの強度向上効果は0.01質量部以上の添加で発現し、0.05質量部以上添加しても効果は増さない。より好ましくは、TIPA及び／又はDEIPAを、合計量で、低IMセメントクリンカー粉末100質量部に対し、0.02質量部以上で0.04質量部以下添加する。特に好ましくは、TIPAを前記低IMセメントクリンカー粉末100質量部に対し、0.01質量部以上で0.05質量部以下添加し、最も好ましくは、TIPAを0.02質量部以

上で0.04質量部以下添加する。水硬性組成物は砂や砂利などの骨材を含むことが多いが、骨材は比表面積が小さく反応性も低い。TIPAやDEIPAが作用するのは低IMセメントクリンカー粉末なので、添加量は低IMセメントクリンカー粉末を基準に定める。

[0017] 好ましくは、低IMセメントクリンカー粉末は、石灰石粉末を2質量%以上10質量%以下、より好ましくは3質量%以上8質量%以下の濃度で含有し、かつ SO_3 換算で、セッコウ粉末を1.5質量%以上で5質量%以下、より好ましくは1.8質量%以上で3質量%以下の濃度で含有する。

発明の効果

[0018] 本発明により製造した水硬性組成物スラリーは、極めて良好な強度発現性を示す（表4および図2参照）。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]比較例での、強度試験の結果を示す特性図である。

[図2]実施例での、強度試験の結果を示す特性図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明における C_3A 、 C_4AF および C_3S 量は、ボーグ（Bogue）式によって求められる。

[0021] ボーグ式は、係数・諸比率とならんで利用され、主要化学成分値を用いておよその主要化合物組成を算出する計算式であり、当業者には周知の式である。念のため、以下にボーグ式によるセメントクリンカー中の各鉱物量の求め方を記し、単位は質量%である。

$$C_3S \text{ 量} = (4.07 \times CaO) - (7.60 \times SiO_2) - (6.72 \times Al_2O_3) - (1.43 \times Fe_2O_3)$$

$$C_2S \text{ 量} = (2.87 \times SiO_2) - (0.754 \times C_3S)$$

$$C_3A \text{ 量} = (2.65 \times Al_2O_3) - (1.69 \times Fe_2O_3)$$

$$C_4AF \text{ 量} = 3.04 \times Fe_2O_3$$

[0022] 鉄率（I. M.）は、水硬率（H. M.）、ケイ酸率（S. M.）、活動

係数（A. I.）および石灰飽和度（L. S. D.）とならんで、主要化学成分値を用いて求められる。これらの比率、係数は、セメントクリンカー製造管理のための特性値として、係数・諸比率の一つとして利用されており、当業者には周知の係数である。念のため、以下に鉄率の計算方法を他の比率、係数値と併せて記し、これらは質量比である。なお、上記式中の「CaO」「SiO₂」「Al₂O₃」および「Fe₂O₃」は、JIS R 5202「ポルトランドセメントの化学分析法」やJIR 5204「セメントの蛍光X線分析法」などに準拠して測定できる。

$$[0023] \text{水硬率 (H. M.)} = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\text{ケイ酸率 (S. M.)} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\text{活動係数 (A. I.)} = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{鉄率 (I. M.)} = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{石灰飽和度 (L. S. D.)} = \text{CaO} / (2.8 \times \text{SiO}_2 + 1.18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

[0024] この明細書において、“A~B”のように範囲の上限と下限を示すときは、A以上B以下のように、上限と下限を含むものとする。組成や含有量を%で表すときは、質量%を意味する。またセメントクリンカーの他に、少なくとも石灰石とセッコウとを含む粉末を、セメントクリンカー粉末という。混合する水の量は、セメントクリンカー粉末100質量部に混合する水の量を、質量部単位で示す。この比を、水セメント比（W/C）という。セメントクリンカー粉末が、セメントクリンカーと石灰とセッコウの他に、高炉スラグ、フライアッシュなどを含む場合は、それらの質量も含む。しかしセメントクリンカー粉末は、骨材の砂も砂利も含まない。

[0025] 上述の通り、本発明で使用する低IMセメントクリンカーにおいては、C₃A、C₄AFの量はその合計が24%以上でなくてはならない。これらの量が24%を下回ると強度発現性などの物性の良好なセメントクリンカーを、1300~1400℃の温度で焼成して得ることが困難になる。なお、後述するように、高い強度発現性を得るためには、C₃Sが63%以上必要である。

よって、 C_3A および C_4AF の合計量は、24%以上37%以下で、好ましくは24%以上35%以下、より好ましくは24%以上32%以下、特に好ましくは24%以上28%以下である。

[0026] この両成分のうち、 C_4AF は、低温でも十分に焼結させることができ、かつセメントクリンカー中の $f-CaO$ 量を少なくできる点で、単独で15%以上存在することが好ましい。

[0027] C_3S 量は、セメント組成物（以下、単に「セメント」）の強度発現性に対して極めて重要である。この量が63%を下回ると C_3A および C_4AF の合計量および後述する鉄率を所定の範囲にしても良好な強度発現性を得られない。なお上述した C_3A および C_4AF の合計量は少なくとも24%であるから、 C_3S 量の上限は76%となる。凝結の開始から終結までの時間をある程度確保するために、63%以上70%以下が好ましく、63%以上65%以下がより好ましい。

[0028] 本発明で使用する低IMセメントクリンカーには、さらに C_2S が含まれていてもよい。その量は15%以下であり、3%以上であることが好ましい。長期強度を得るという観点から、特に好ましくは C_2S と C_3S との合計量は、69%以上76%以下である。

[0029] 本発明で使用するセメントクリンカーにおいて最も重要なことは、鉄率（ $I.M.$ ）を0.8以上1.3以下、好ましくは1.14~1.27とすることにある。鉄率が1.3を超えると、セメントクリンカーが他の要件を満足していても、十分な強度発現性（より具体的には、例えばモルタル強度の発現）を得ることができない。さらに鉄率が1.3を超える場合、凝結開始から終結までの時間が長くなりすぎる傾向にあり、この点からも鉄率は1.3以下とする。鉄率は好ましくは、1.14~1.27とする。

[0030] 水硬率及びケイ酸率は特に限定されるものではないが、各種物性のバランスに優れたものとするために、水硬率は好ましくは1.8~2.2、特に好ましくは1.9~2.1であり、またケイ酸率は好ましくは1.0~2.0、特に好ましくは1.1~1.7である。

- [0031] 低IMセメントクリンカーを製造する方法は特に限定されることがなく、公知のセメントクリンカー原料を、上記各鉱物比率及び係数となるように所定の割合で調製混合し、公知の方法（例えば、SPキルンやNSPキルン等）で焼成することにより、容易に得ることができる。
- [0032] 当該セメント原料の調製混合方法も、公知の方法を適宜採用すればよい。例えば、事前に廃棄物、副産物およびその他の原料（石灰石、生石灰、消石灰等のCaO源、珪石等のSiO₂源、粘土等のAl₂O₃源、鉄源等のFe₂O₃源など）の組成を測定し、これら原料中の各成分割合から上記範囲になるように各原料の調合割合を計算し、その割合で原料を調合すればよい。
- [0033] なお、低IMセメントクリンカーの製造に用いる原料は、従来セメントクリンカーの製造において使用される原料と同様なものが特に制限なく使用される。廃棄物、副産物等を利用することも、無論可能である。
- [0034] 低IMセメントクリンカーの製造において、廃棄物、副産物等から一種以上を使用することは、廃棄物、副産物等の有効利用を促進する観点から好ましいことである。使用可能な廃棄物・副産物をより具体的に例示すると、高炉スラグ、製鋼スラグ、非鉄鉱滓、石炭灰、下水汚泥、浄水汚泥、製紙スラッジ、建設発生土、鋳物砂、ばいじん、焼却飛灰、熔融飛灰、塩素バイパスダスト、木屑、廃白土、ボタ、廃タイヤ、貝殻、都市ごみやその焼却灰等が挙げられる。なお、これらの中には、セメント原料になるとともに熱エネルギー源となるものもある。
- [0035] 低IMセメントクリンカーは、C₃AおよびC₄AFというアルミニウムをその構成元素とする鉱物を多く含む。そのため、従来のセメントクリンカーに比べて、アルミニウム分の多い廃棄物・副産物をより多く使用して製造できるという利点を有する。
- [0036] 本発明では、低IMセメントクリンカー粉末は、低IMセメントクリンカーに加えて、セッコウおよび石灰石を含む。
- [0037] セッコウは、二水セッコウ、半水セッコウ、無水セッコウ等のセメント製造原料として公知のセッコウが特に制限なく使用できる。セッコウの添加量

は、低IMセメントクリンカー粉末中のSO₃量が1.5～5.0質量%となるように添加することが好ましく、1.8～3質量%となるような添加量がより好ましい。

[0038] 石灰石は、セメント混合材として公知の石灰石を用いることができる。例えば天然の石灰石や合成の炭酸カルシウムを使用することができる。石灰石を配合することにより、配合しない場合に比べて良好な強度発現性を示す。

[0039] 石灰石の含有量は低IMセメントクリンカー粉末中、2～10質量%が好ましい。石灰石含有量が2%を下回ると添加剤との相乗効果が十分得られない。強度向上の効果をより良好に発現させるために、石灰石の含有量は3～8質量%がより好ましい。

[0040] 低IMセメントクリンカー粉末は、上記石灰石に加えて、フライアッシュ及び／又は高炉スラグ及び／又はシリカ質混合材などを含んでいてもよい。この場合、石灰石及び高炉スラグと、フライアッシュ及び／又はシリカ質混合材との合計濃度は、低IMセメントクリンカー粉末中10質量%以下とする。

[0041] 上記セメントクリンカー、セッコウ、石灰石及びその他の混合材は、粉末度が、ブレン比表面積で2800～4500cm²/gとなるように調整されていることが好ましい。

[0042] 当該粉末度に調製するための粉砕方法については、公知の技術が特に制限なく使用でき各成分を個別に粉砕後、混合しても良いし、混合後に粉砕してもよい。粉砕機としてはボールミル、縦型ミル等が使用できる。

[0043] 本発明により製造した水硬性組成物スラリーは、ポルトランドセメントスラリー、特にJIS規格に合致したポルトランドセメントを使用したスラリーとして使用できる。ポルトランドセメントとしては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメントが挙げられる。またポルトランドセメントとする以外にも、各種混合セメントや、土壌固化材等の固化材の構成成分として使用することも可能である。ポルトランドセメント、混合セメント、土壌固化剤等とする際に、砂や砂利等の骨材

を加えても良い。

[0044] 本発明の水硬性組成物スラリーの製造方法では、低IMセメントクリンカー粉末を水と混合する際に、トリソプロパノールアミン (TIP A) 及び／又はジエタノールイソプロパノールアミン (DEIP A) を添加する。低IMセメントクリンカー粉末は、セメントクリンカー自体の他に、石灰石粉末とセッコウ粉末を含む。高い強度発現性が得られるのは、TIP A及び又はDEIP Aと、石灰石粉末を含む場合である。石灰石を含まない場合の強度を表3と図1に、石灰石を含む場合の強度を表4と図2に示す。

[0045] 練り混ぜ方法は特に制限されず、セメントミキサー、プロペラミキサー等を用いた公知の方法が用いられる。なお、TIP A及び／又はDEIP Aは、予め水と均一に混合しておくことが好ましい。しかし、例えば水と低IMセメントクリンカー粉末の混合を開始した直後のスラリーに、TIP A及び／又はDEIP Aを添加しても良い。

実施例

[0046] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0047] 石灰石、石炭灰及び建設発生土等の廃棄物を含む工業原料を混合し、電気炉で1350℃において90分間焼成を行い、ボーク式による鉱物組成および係数値が表1に示される組成の低IMセメントクリンカーを得た。

[0048] 低IMセメントクリンカー100質量%に、SO₃換算で2±0.2質量%となるようにセッコウを添加し、さらに石灰石を添加し、Blaine法による比表面積が3200±50cm²/gとなるように、混合物を粉碎し、各セメント（水硬性組成物）を製造した。得られたセメントのモルタル圧縮強度を測定した。

[0049] なお、各種測定方法は以下の方法による。

[0050] 原料およびセメントクリンカーの化学組成の測定：JIS R 5204に準拠する蛍光X線分析法により測定した。

[0051] モルタル圧縮強度の測定：J I S R 5 2 0 1 に準拠する方法により測定し、従来より一般的に粉砕助剤として使用される D E G の圧縮強度を 1 0 0 とし、他と比較した。

[0052] [表1]

	クリンカー 焼成温度	鉱物組成Bogue式 %				3 率		
		C3S	C2S	C3A	C4AF	HM	SM	IM
クリンカー	1350°C	64.3	8.9	7.8	16.4	2.06	1.69	1.18

[0053] <添加剤を粉砕助剤として用いた、水硬性組成物スラリーの製造>

上記のようにして得られたセメントクリンカー100質量%に対して、S O₃換算で2.0±0.2質量%となる量のセッコウ（重量比で、二水セッコウ／半水セッコウ＝1）を加えた。さらに、セメントクリンカー100質量部とセッコウの混合物に対して、0.03質量部の添加剤を加え、B l a i n e法による比表面積が3200±50cm²/gとなるように、ボールミルにて混合粉砕した。得られた低IMセメントクリンカー粉末に、水セメント比が50%となるように練り混ぜ水を加えて混練し、水硬性組成物スラリーを製造した。

[0054] 添加剤は、ジエチレングリコール（以下、D E G）、トリイソプロパノールアミン（以下、T I P A）、ジエチレンイソプロパノールアミン（以下、D E I P A）、トリエタノールアミン（以下、T E A）を用いた。

[0055] 上記添加剤を粉砕助剤として用いる方法にて製造して得られた水硬性組成物スラリーを用いて、JIS R5201に準拠し、圧縮強度試験を行った。結果を表2に示す。

[0056] [表2]

サンプル	添加剤	石灰石	添加方法	材齢1日	材齢3日	材齢7日
比較例1	DEG	0%	粉砕助剤	100.0	100.0	100.0
比較例2	TIPA	0%	粉砕助剤	88.5	85.5	98.5
比較例3	DEIPA	0%	粉砕助剤	87.3	92.9	106.7
比較例4	TEA	0%	粉砕助剤	105.8	104.7	102.2

[0057] <添加剤を練混ぜ水と混合する場合の、水硬性組成物スラリーの製造>
 上記のようにして得られたセメントクリンカー100質量%に対して、SO₃換算で2.0±0.2質量%となる量のセッコウ（重量比で、二水セッコウ／半水セッコウ=1）を加え、Blaine法による比表面積が3200±50cm²/gとなるようにボールミルにて混合粉碎して、低IMセメントクリンカー粉末を製造した。

[0058] 上記モルタル圧縮強度の測定時に使用する練混ぜ水にセメントクリンカー100質量部に対して0.03質量部の添加剤を混合した。

[0059] 上記添加剤を練混ぜ水と混合して得られた水硬性組成物スラリーでの、圧縮強度試験結果を表3に示す。

[0060] [表3]

サンプル	添加剤	石灰石	添加方法	材齢1日	材齢3日	材齢7日	材齢28日
比較例5	DEG	0%	練混ぜ水	100.0	100.0	100.0	100.0
比較例6	TIPA	0%	練混ぜ水	88.4	78.0	92.9	104.1
比較例7	DEIPA	0%	練混ぜ水	91.2	94.0	104.0	102.6
比較例8	TEA	0%	練混ぜ水	107.4	102.1	104.4	105.2

[0061] <石灰石を含む低IMセメントクリンカー粉末を、添加剤を混合した練混ぜ水と混合する場合の、水硬性組成物スラリーの製造>

表1の低IMセメントクリンカーに対して、SO₃換算で2.0±0.2質量%となる量のセッコウ（重量比で、二水セッコウ／半水セッコウ=1、合計重量3.42g）、セメントクリンカー100質量部に対して5.26質量部の石灰石を加え、Blaine法による比表面積が3200±50cm²/gとなるようにボールミルにて混合粉碎して、低IMセメントクリンカー粉末を製造した。低IMセメントクリンカー粉末中の石灰石濃度は4.84質量%、セッコウ濃度は3.15質量%であった。

[0062] モルタル圧縮強度の測定時に使用する練混ぜ水に、セメントクリンカー100質量部に対して0.03質量部の添加剤を混合して得られた水硬性組成物スラリーを用い、JIS R5201に準拠し圧縮強度の測定を行った。試験結果を

表4に示す。

[0063] [表4]

サンプル	添加剤	石灰石	添加方法	材齢1日	材齢3日	材齢7日	材齢28日
比較例9	DEG	5%	練混ぜ水	100.0	100.0	100.0	100.0
実施例1	TIPA	5%	練混ぜ水	92.9	109.1	131.4	124.9
実施例2	DEIPA	5%	練混ぜ水	88.8	102.0	115.4	113.8
比較例10	TEA	5%	練混ぜ水	90.8	93.3	101.4	96.3

[0064] 比較例1～4は、各種添加剤を、セメントクリンカー粉砕時に粉砕助剤として用いた例である。汎用の添加剤であるDEGを使用した比較例1と比較して、比較例2, 3, 4に顕著な強度増進効果は見られない。

[0065] 比較例5～8は、各種添加剤をモルタル製造時の練混ぜ水に混合した例である。汎用の添加剤であるDEGを使用した比較例4と比較して、比較例5, 6, 7に顕著な強度増進効果は見られない。

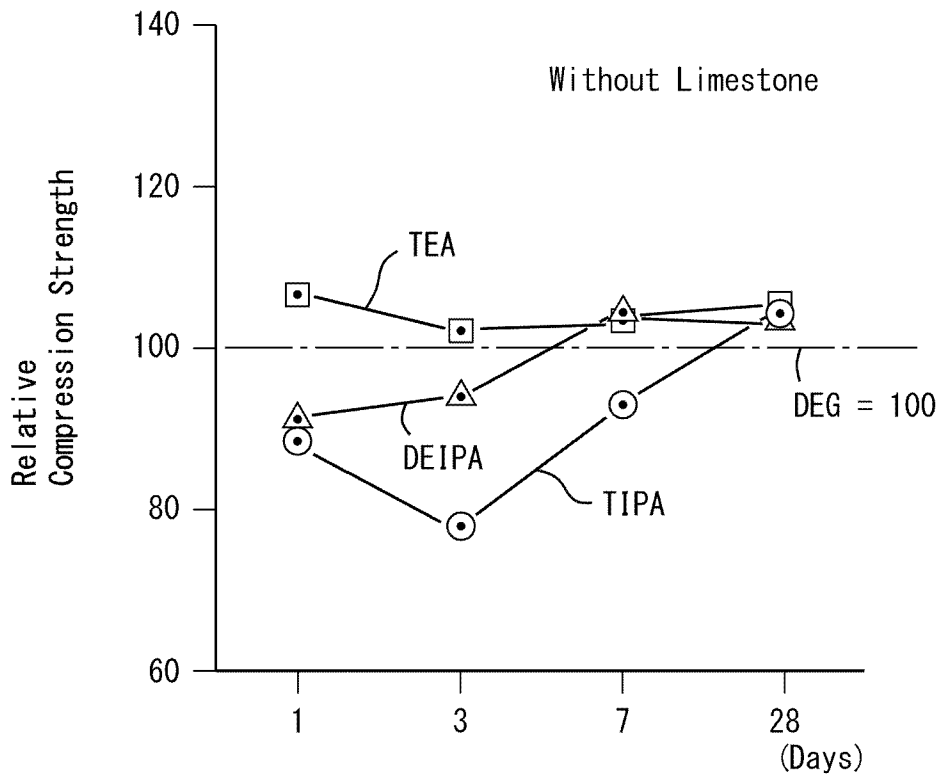
[0066] 比較例9, 10および実施例1, 2は各種添加剤を水硬性スラリー製造時の練混ぜ水に混合し、かつ石灰石を混合した例である。汎用の添加剤であるDEGを使用した比較例9と比較して本発明の添加剤を用いた実施例1, 2では材齢3日強度は良好であり、かつ材齢7日、材齢28日において、顕著な強度の増加が見られる。

請求の範囲

- [請求項1] ボーグ式により算出される C_3A と C_4AF の合計量が22質量%以上40質量%以下で、かつセメントクリンカー中の Al_2O_3 の Fe_2O_3 に対する質量比を表す鉄率（IM）が0.8～1.3である、低IMセメントクリンカー粉末を水と混合し、水硬性組成物スラリーを製造する方法であって、
- 前記低IMセメントクリンカー粉末は、低IMセメントクリンカーの他に、少なくとも石灰石粉末とセッコウ粉末を含み、
- かつ、水との混合時に、トリイソプロパノールアミン（TIPA）及び／又はジエタノールイソプロパノールアミン（DEIPA）を添加することを特徴とする、水硬性組成物スラリーの製造方法。
- [請求項2] トリイソプロパノールアミン（TIPA）及び／又はジエタノールイソプロパノールアミン（DEIPA）を、低IMセメントクリンカー粉末との混合前の水に添加することを特徴とする、請求項1の水硬性組成物スラリーの製造方法。
- [請求項3] 前記低IMセメントクリンカー粉末100質量部に対し、水を30質量部以上で100質量部以下混合することを特徴とする、請求項2の水硬性組成物スラリーの製造方法。
- [請求項4] トリイソプロパノールアミン（TIPA）及び／又はジエタノールイソプロパノールアミン（DEIPA）を、合計量で、前記低IMセメントクリンカー粉末100質量部に対し、0.01質量部以上で0.05質量部以下添加することを特徴とする、請求項3の水硬性組成物スラリーの製造方法。
- [請求項5] 水との混合時に、トリイソプロパノールアミン（TIPA）を、前記低IMセメントクリンカー粉末100質量部に対し、0.01質量部以上で0.05質量部以下添加することを特徴とする、請求項4の水硬性組成物スラリーの製造方法。
- [請求項6] 前記低IMセメントクリンカー粉末は、石灰石粉末を2質量%以上1

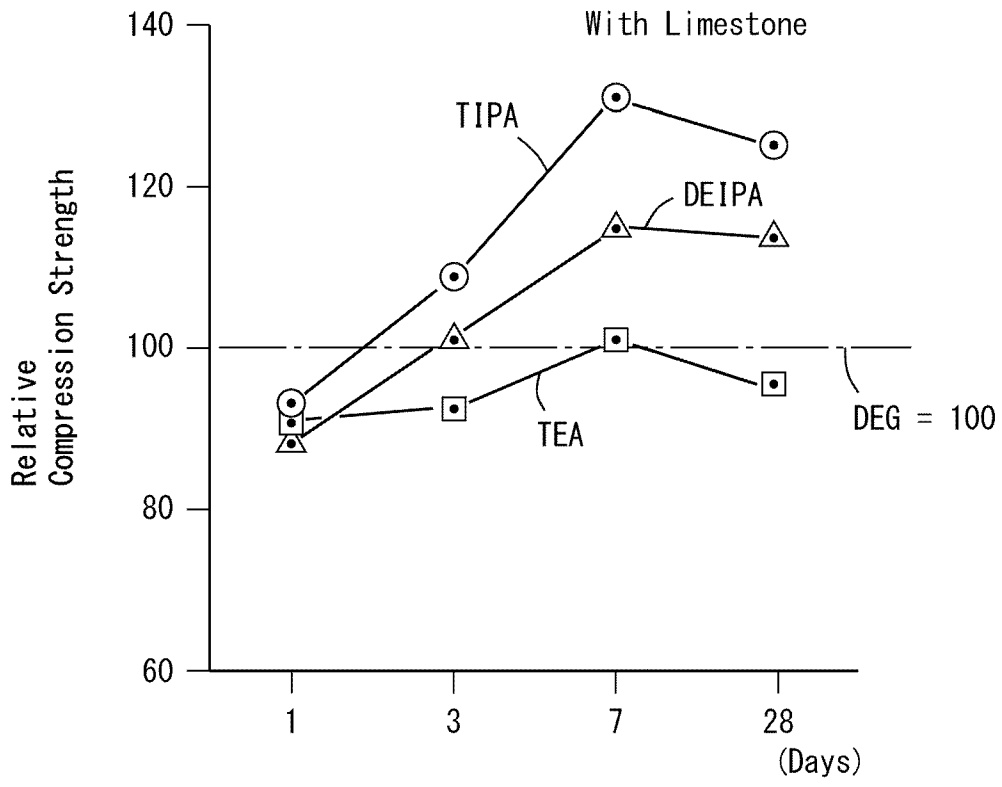
0質量%以下の濃度で含有し、かつSO₃換算で、セッコウ粉末を1.5質量%以上で5質量%以下の濃度で含有することを特徴とする、請求項4または5の水硬性組成物スラリーの製造方法。

[図1]



Comparative

[図2]



Embodiment

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/012240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 28/02(2006.01)i; **C04B 14/28**(2006.01)i; **C04B 22/14**(2006.01)i; **C04B 24/12**(2006.01)i
 FI: C04B28/02; C04B14/28; C04B22/14 B; C04B24/12 Z

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)

C04B28/02; C04B14/28; C04B22/14; C04B24/12

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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
Y	JP 2012-224504 A (TOKUYAMA CORPORATION) 15 November 2012 (2012-11-15) paragraphs [0027], [0031], table 1, examples 1-3, 5-8	1-6
Y	JP 3-183647 A (W. R. GRACE & CO.-CONN) 09 August 1991 (1991-08-09) p. 4, upper left column, line 3 to lower right column, line 12, p. 14, lower right column, line 9 to p. 15, upper left column, line 1, examples 4, 10, 13	1-6
A	WO 2011/022217 A1 (W. R. GRACE & CO.-CONN) 24 February 2011 (2011-02-24) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2012-091992 A (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 17 May 2012 (2012-05-17) entire text, all drawings	1-6
A	JP 9-142900 A (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP.) 03 June 1997 (1997-06-03) entire text, all drawings	1-6

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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

29 May 2024

Date of mailing of the international search report

11 June 2024

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

International application No.

PCT/JP2024/012240

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7180742 B1 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 30 November 2022 (2022-11-30) entire text, all drawings	1-6
A	WO 2020/241078 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 03 December 2020 (2020-12-03) entire text, all drawings	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/012240

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-224504	A	15 November 2012	US 8864902 B2 column 5, lines 15-20, column 5, line 35 to column 6, line 16, table 1, examples 1-3, 5-8	
				EP 2700622 A1	
JP	3-183647	A	09 August 1991	US 4943323 A column 2, line 29 to column 3, line 15, column 13, lines 2-13, examples 4, 10, 13	
				EP 415799 A2	
WO	2011/022217	A1	24 February 2011	US 2013/0213272 A1 entire text, all drawings	
				KR 10-2012-0059504 A	
JP	2012-091992	A	17 May 2012	CN 102432205 A entire text, all drawings	
				KR 10-2012-0032419 A	
JP	9-142900	A	03 June 1997	(Family: none)	
JP	7180742	B1	30 November 2022	WO 2023/120206 A1 entire text, all drawings	
WO	2020/241078	A1	03 December 2020	US 2022/0315486 A1 entire text, all drawings	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 28/02(2006.01)i; C04B 14/28(2006.01)i; C04B 22/14(2006.01)i; C04B 24/12(2006.01)i FI: C04B28/02; C04B14/28; C04B22/14 B; C04B24/12 Z		
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）） C04B28/02; C04B14/28; C04B22/14; C04B24/12 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
Y	JP 2012-224504 A (株式会社トクヤマ) 15.11.2012 (2012-11-15) 段落[0027], [0031], 表1, 実施例1-3, 5-8	1-6
Y	JP 3-183647 A (ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー - コネチカット) 09.08.1991 (1991-08-09) 第4ページ左上欄第3行-右下欄第12行, 第14ページ右下欄第9行-第15ページ左上欄第1行, 実施例4, 10, 13	1-6
A	WO 2011/022217 A1 (W. R. GRACE & CO. -CONN.) 24.02.2011 (2011-02-24) 全文, 全図	1-6
A	JP 2012-091992 A (国立大学法人東京工業大学) 17.05.2012 (2012-05-17) 全文, 全図	1-6
A	JP 9-142900 A (秩父小野田株式会社) 03.06.1997 (1997-06-03) 全文, 全図	1-6
A	JP 7180742 B1 (住友大阪セメント株式会社) 30.11.2022 (2022-11-30) 全文, 全図	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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	29.05.2024	国際調査報告の発送日 11.06.2024
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） 大西 美和 4T 2584 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

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/JP2024/012240

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-224504 A	15.11.2012	US 8864902 B2 第5カラム第15行-第20行, 第 5カラム第35行-第6カラム第 16行, Table 1, Ex. 1-3, 5-8 EP 2700622 A1	
JP 3-183647 A	09.08.1991	US 4943323 A 第2カラム第29行-第3カラム 第15行, 第13カラム第2行-第 13行, Example 4, 10, 13 EP 415799 A2	
WO 2011/022217 A1	24.02.2011	US 2013/0213272 A1 全文, 全図 KR 10-2012-0059504 A	
JP 2012-091992 A	17.05.2012	CN 102432205 A 全文, 全図 KR 10-2012-0032419 A	
JP 9-142900 A	03.06.1997	(ファミリーなし)	
JP 7180742 B1	30.11.2022	WO 2023/120206 A1 全文, 全図	
WO 2020/241078 A1	03.12.2020	US 2022/0315486 A1 全文, 全図	