

(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
2012年8月16日(16.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/108360 A1

(51) 国際特許分類:

<i>C09K 17/06</i> (2006.01)	<i>C04B 24/26</i> (2006.01)
<i>C04B 18/14</i> (2006.01)	<i>C04B 28/10</i> (2006.01)
<i>C04B 22/10</i> (2006.01)	<i>C09K 17/48</i> (2006.01)
<i>C04B 22/14</i> (2006.01)	<i>E02D 3/12</i> (2006.01)
<i>C04B 24/06</i> (2006.01)	<i>C04B 111/70</i> (2006.01)
<i>C04B 24/22</i> (2006.01)	<i>C09K 103/00</i> (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2012/052538

(22) 国際出願日:

2012年2月3日(03.02.2012)

(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 2011-025261 2011年2月8日(08.02.2011) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 石田秀朗(ISHIDA Hideaki) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 田中秀弘(TANAKA Hidehiro) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 水島一行(MIZUSHIMA Kazuyuki) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 串橋巧(KUSHIHASHI Tak-

umi) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 松本 悟(MATSUMOTO Satoru); 〒1040031 東京都中央区京橋1-14-4 京橋東栄ビル7階 京橋知財事務所 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: FILLING MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING FILLING MATERIAL, AND FILLING METHOD

(54) 発明の名称: 注入材、注入材の製造方法、及び注入工法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing; a filling material exerting excellent waterproofing effects and exhibiting excellent durability and high permeability; and a filling method. A filling material formed by combining: material (A) containing water, a dispersant, and a zirconia silica fume having an average particle size of 1.0 μm or less; and material (B) containing water, a dispersant, and a calcium compound having an average particle size of 1.0 μm or less. The calcium compound is formed from a calcium hydroxide, and the amount of dispersant used in terms of solid matter is 0.1 to 30 parts by mass or 1 to 30 parts by mass in relation to 100 parts by mass of the zirconia silica fume or the calcium compound. A method for producing said filling material, wherein a wet dispersing process or a wet grinding/dispersing process is performed by means of a grinder employing high-pressure water. A filling method for combining material (A) and material (B) by means of a one-shot method, a 1.5-shot method, or a two-shot method and for filling the ground with the combined materials.

(57) 要約: 高い浸透性が得られ、優れた止水効果及び耐久性を有する注入材及び注入工法を提供することを課題とする。平均粒径が1.0 μm 以下であるジルコニア起源のシリカフューム、分散剤、及び水を含有したA材と、平均粒径1.0 μm 以下のカルシウム化合物、分散剤、及び水を含有したB材とを混合したものからなる注入材であり、カルシウム化合物が、水酸化カルシウムである該注入材であり、分散剤の使用量が、ジルコニア起源のシリカフューム又はカルシウム化合物100質量部に対して、固形分換算で、0.1~30質量部又は1~30質量部である該注入材であり、湿式分散処理又は湿式粉碎分散処理が、高圧水を用いた粉碎機による処理である該注入材の製造方法であり、前記A材と前記B材とを、1ショット方式、1.5ショット方式、及び2ショット方式のいずれかの方式により混合し、地盤に注入する注入工法である。

WO 2012/108360 A1

明 細 書

発明の名称： 注入材、注入材の製造方法、及び注入工法

技術分野

[0001] 本発明は、注入材、注入材の製造方法、及び注入工法に関する。特に、高水圧下においても、優れた浸透性、止水性、及び高耐久性を示す注入材、注入材の製造方法、及び地盤の注入工法に関する。

背景技術

[0002] 近年、LPGの地下備蓄、放射性廃棄物の地下封じ込め、及びダム・トンネルなどの止水、シルト・砂地盤の液状化対策、岩盤の微細な隙間に浸透する、高浸透性、高耐久性の注入材が要望されている。

[0003] 従来、高浸透性の注入材としては、一般に溶液型注入材と呼ばれる、水ガラスやシリカゾル、あるいは、水ガラスを陽イオン交換樹脂又はイオン交換膜で処理して得られる活性シリカを主成分とした注入材、活性シリカを濃縮増粒してpHが9～10の弱アルカリ性で安定化したシリカコロイド注入材等が用いられてきた。

[0004] しかしながら、上記溶液型注入材は、注入材自体の強度（ホモゲル強度）が0.01N/mm²以下と小さいため、高水圧下では、水圧で押し出され、耐久性が悪いという課題がある。そこで、懸濁型注入材である微粒子セメントが検討されているが、その平均粒子径は5 μm程度と大きく、微細な隙間には浸透しないため、十分な止水効果が得られていないのが現状である。

[0005] さらに、平均粒子径が小さいシリカフュームと、硬化剤等からなる注入材が提案された（特許文献1～特許文献6、非特許文献）。

[0006] 特許文献1には、シリカフュームとして、シリコンメタルやフェロシリコンを製造するときの副生物であるシリカと、硬化剤として、水酸化カルシウムなどを使用する記載があるが、シリカフュームがジルコニア起源のシリカフュームであることの記載は無く、分散剤を併用したシリカフュームの液と、分散剤を併用した硬化剤の液からなるグラウトの記載は無い。

[0007] 特許文献2には、「粉体の超微粒子材料に水と分散剤とを添加し、超微粒子材料を解砕し攪拌し、さらに分散剤を添加し、超微粒子材料を解砕し攪拌した第1の高分散化低粘性超微粒子スラリーと、第1の高分散化低粘性超微粒子スラリーの微粒子材料と異なる粉体の超微粒子材料に水と分散剤とを添加し、超微粒子材料を解砕し攪拌し、さらに分散剤を添加し、超微粒子材料を解砕し攪拌した第2の高分散化低粘性超微粒子スラリーとを混合し、超微粒子材料を解砕し攪拌し、さらに分散剤を添加し、超微粒子材料を解砕し攪拌することを特徴とする高分散化低粘性超微粒子スラリーの製造方法。」（請求項3）の発明が記載され、「超微粒子材料が、シリカフュームおよび／または消石灰であること」（請求項6、段落[0034]、[0068]）が記載され、レーザー回折／散乱式粒度分析装置で測定したシリカライム（消石灰／シリカフューム＝1）の一次粒子平均粒径が $0.10\mu\text{m}$ であること（段落[0068]、[0072]表1）、浸透率は平均凝集粒子径が $1\mu\text{m}$ 程度以下で100%になること（[0070]）も記載されている。

しかしながら、特許文献2に記載された発明は、平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とするために、上記のように、超微粒子材料（シリカフュームや消石灰）の解砕、攪拌、分散剤の添加を繰り返し行うという複雑な工程を経なければならないという課題があり、また、一次粒子に近い高分散化低粘性超微粒子グラウトを作製するためには、解砕方式として、ボール（ビーズ）を媒体にしてスラリーをミキサーで攪拌するという方式を適用する必要があった（段落[0021]）。さらに、シリカフュームがジルコニア起源のシリカフュームであることの記載は無い。

[0008] 特許文献3には、シリカフューム、硫酸塩、及びアルカリ塩として、水酸化カルシウムなどが記載されているが、シリカフュームがジルコニア起源のシリカフュームであることの具体的な記載は無く、分散剤を併用したシリカフュームの液と、分散剤を併用した水酸化カルシウムなどの液からなる注入材の記載は無い。

[0009] 特許文献4には、シリカフュームと、アルミノケイ酸カルシウム、石膏、

及び消石灰を含有し、最大粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の注入材が記載されているが、シリカフェームがジルコニア起源のシリカフェームであることの具体的な記載は無く、 $1\mu\text{m}$ 以下の、シリカフェームやアルミノケイ酸カルシウム、石膏、及び消石灰についての、また、分散剤を併用したシリカフェームの液と、分散剤を併用した消石灰等の液からなる注入材の記載は無い。

[0010] 特許文献5には、「予めポゾラン物質と水を含有するA材と、予めカルシウム含有物質と水を含有するB材を、別々に注入する注入材の施工方法。」（請求項1）、「A材が予め分散剤を含有する請求項1記載の注入材の施工方法。」（請求項2）の発明が記載され、「又、分散性を高めるためB材に分散剤を併用することも可能である。」（段落[0014]）と記載されているが、カルシウム含有物質と水を含有するB材に分散剤を併用することについては具体的な記載がなく、A材とB材を同時注入した場合は、注入材が直ちに硬化してしまい、注入ができない（段落[0022]）という問題があった。また、A材中に分散したポゾラン物質の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることは示されていない。カルシウム含有物質を $1\mu\text{m}$ 以下に粉碎し、分散させることも示されていない。また、特許文献5には、ポゾラン物質としてシリカフェームを使用することが記載されているが、シリカフェームがジルコニア起源のシリカフェームであることの記載は無い。

[0011] 特許文献6には、シリカ、ライム、及び分散剤の記載はあるが、A材、B材のそれぞれに分散剤を含有することの記載は無い。

[0012] 非特許文献1には、超微粒子球状シリカと水を含有するA剤と、超微粒子水酸化カルシウム、分散剤、及び水を含有するB剤とを混合したものからなるグラウト材料（注入材）が記載されているが、超微粒子球状シリカとしてジルコニア起源のシリカフェームを使用することや、A剤に分散剤を含有させることについては記載がない。

[0013] 一方、ジルコニア起源のシリカフェームは、セメント混和材として使用されている（特許文献7、特許文献8）。

[0014] 特許文献7には、ジルコニア起源のシリカフェームがグラウトとして使用

できるとの記載はあるが、グラウトに使用した具体的な記載は無く、消石灰等のカルシウム化合物や分散剤を併用することは記載が無い。

- [0015] 特許文献8には、ジルコニア起源のシリカフュームと消石灰を併用する記載はあるが、注入材として使用する記載はなく、分散剤を併用すること、分散剤を併用したシリカフュームの液と、分散剤を併用した硬化剤の液からなるグラウトの記載は無い。

先行技術文献

特許文献

- [0016] 特許文献1：特開平04-221116号公報
特許文献2：特開平08-041455号公報
特許文献3：特開2002-212557号公報
特許文献4：特開2006-182821号公報
特許文献5：特開2009-299291号公報
特許文献6：国際公開第2005/123623号
特許文献7：特開2004-203733号公報
特許文献8：特開2011-006321号公報

非特許文献

- [0017] 非特許文献1：土木学会第64回年次学術講演会講演概要集（CD-ROM）
平成21年8月3日、第145頁～第146頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0018] 本発明は、上記のような課題に鑑み、高い浸透性が得られ、優れた止水効果や耐久性を有する注入材、注入材の製造方法、及び注入工法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0019] 本発明は、上記課題を解決するために、以下の手段を採用する。
(1) 平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であるジルコニア起源のシリカフューム、分散

剤、及び水を含有したA材と、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下のカルシウム化合物、分散剤、及び水を含有したB材とを混合したものからなることを特徴とする注入材である。

(2) 前記A材が湿式分散処理したものであり、かつ、前記B材が湿式粉碎分散処理したものであることを特徴とする前記(1)の注入材である。

(3) 前記カルシウム化合物が、水酸化カルシウムであることを特徴とする前記(1)又は(2)の注入材である。

(4) 前記A材の分散剤の使用量が、ジルコニア起源のシリカフェーム100質量部に対して、固形分換算で0.1~30質量部であることを特徴とする前記(1)~(3)のうちのいずれか1項の注入材である。

(5) 前記B材の分散剤の使用量が、カルシウム化合物100質量部に対して、固形分換算で1~30質量部であることを特徴とする前記(1)~(4)のうちのいずれか1項の注入材である。

(6) 前記A材と前記B材の混合割合が、前記A材中のジルコニア起源のシリカフェーム100部に対して、前記B材中のカルシウム化合物が20~250部となるように混合してなることを特徴とする前記(1)~(5)のうちのいずれか1項の注入材である。

(7) さらに、硬化時間調整剤を含有してなることを特徴とする前記(1)~(6)のうちのいずれか1項の注入材である。

(8) 前記(2)~(7)のうちのいずれか1項の注入材の製造方法であって、前記湿式分散処理又は前記湿式粉碎分散処理が、高圧水を用いた粉碎機による処理であることを特徴とする注入材の製造方法である。

(9) 前記(1)~(7)のうちのいずれか1項の注入材を用いる注入工法であって、前記A材と前記B材とを、1ショット方式、1.5ショット方式、及び2ショット方式のいずれかの方式により混合し、地盤に注入することを特徴とする注入工法である。

発明の効果

[0020] 本発明により、例えば、隙間を有する岩盤注入において、高い浸透性が得

られ、優れた止水効果や耐久性を有する注入材及び注入工法を提供することが可能である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施の形態につき具体的に説明する。

なお、本発明で使用する部や％は、記載が無い限りは、質量部、質量％を意味する。

[0022] 本発明のジルコニア起源のシリカフュームは、ジルコニアの製造工程において副生するシリカフュームとして得られ、従来の一般的なシリカフュームと比較して一次粒子径は大きい、凝集しにくい材料である。なお、本発明のジルコニア起源のシリカフュームは、JIS A 6207「コンクリート用シリカフューム」に規定された品質を満足する必要はない。

[0023] 本発明のジルコニア起源のシリカフュームの主成分である二酸化ケイ素の量は、85％以上が好ましく、90％以上がより好ましい。

[0024] 本発明において、ジルコニア起源のシリカフュームの粒度は、浸透性、圧縮強さ特性を向上させるために、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下とするが、 $0.05\sim 0.8\mu\text{m}$ が好ましい。

ジルコニア起源のシリカフュームは、ジルコニアの製造工程において副生するため、粒度のコントロールは難しいが、ジルコニア起源のシリカフューム、分散剤、及び水からなる懸濁液を静置して水簸したり、液体サイクロンや遠心分離により平均粒径の異なるジルコニア起源のシリカフュームを製造することができる。

[0025] 本発明のカルシウム化合物としては、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、及び石膏等の無機物質、ギ酸カルシウムなどの有機酸のカルシウム塩等が挙げられる。これらの中では、圧縮強さの点で、水酸化カルシウムが好ましい。

[0026] 本発明において、カルシウム化合物は、浸透性、圧縮強さを向上させるために、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下に粉碎するが、平均粒径 $0.05\sim 0.8\mu\text{m}$ に粉碎することが好ましい。

なお、カルシウム化合物が水酸化カルシウムの場合は、塩化カルシウムなどの可溶性カルシウム塩と、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの可溶性アルカリ塩とを、それぞれ溶解し混合する、いわゆる、ビルドアップ法によって製造した微細な水酸化カルシウムを使用することができる。

[0027] 本発明では、ジルコニア起源のシリカフェームと分散剤、及びカルシウム化合物と分散剤を、水に分散し、それぞれA材及びB材として製造する。

[0028] 本発明のA材中のジルコニア起源のシリカフェームの濃度は60%以下が好ましく、50%以下がより好ましい。ジルコニア起源のシリカフェームの濃度が60%を超えると高粘度となり浸透性が低下する場合がある。

本発明では、あらかじめ高濃度のジルコニア起源のシリカフェームを製造し、施工時に水により希釈して使用することも可能である。また、低濃度で注入することで小さな隙間に確実に注入することができ、高い改良効果を得ることもできる。

[0029] 本発明のB材中のカルシウム化合物の量は、ジルコニア起源のシリカフェーム100部に対して、20～250部が好ましく、50～200部がより好ましい。カルシウム化合物の量が20部未満では圧縮強さが低下する場合があり、250部を超えると浸透性が低下する場合がある。

[0030] 本発明のB材中のカルシウム化合物の濃度は50%以下が好ましく、30%以下がより好ましい。カルシウム化合物の濃度が50%を超えると、高粘度となり浸透性が低下する場合がある。

本発明では、あらかじめ高濃度のカルシウム化合物スラリーを製造し、施工時に水により希釈して使用することも可能である。

また、低濃度で注入することで小さな隙間に確実に注入することができ、高い改良効果を得ることもできる。

[0031] 本発明では、A材、B材それぞれに、分散剤を併用することが必要である。A材のみ、あるいは、B材のみに、分散剤を添加すると他方の液と混合した瞬間に反応固化してしまい、好ましくない。ただし、注入状況によっては、分散剤の使用量を極少量に低下させることでゲルタイムを短くし、又は、

瞬結とし、リーク防止や限定注入として活用することができる。

分散剤をA材とB材の両方に使用すると良好な浸透性が得られる理由は不明だが、分散剤がジルコニア起源のシリカフェームやカルシウム化合物の表面で反応し、ジルコニア起源のシリカフェームとカルシウム化合物が接触しても直ちに水和反応しないよう、硬化遅延しているためと考えられる。

[0032] 本発明で使用する分散剤としては、ナフタレンスルホン酸系分散剤、リグニンスルホン酸系分散剤、メラミンスルホン酸系分散剤、ポリカルボン酸系分散剤、及びポリエーテル系分散剤が使用可能であるが、これらのうち、ナフタレンスルホン酸系分散剤やポリカルボン酸系分散剤が浸透性、圧縮強さ特性の点で好ましい。

[0033] A材の分散剤の使用量は、A材のジルコニア起源のシリカフェーム100部に対して、固形分換算で0.1～30部が好ましく、1～20部がより好ましい。0.1部未満だと他方の液と混合した瞬間に反応固化してしまい、地盤への浸透性が悪い場合があり、30部を超えると圧縮強さが低い場合がある。

[0034] B材の分散剤の使用量は、カルシウム化合物100部に対して、固形分換算で1～30部が好ましく、5～20部がより好ましい。1部未満だと、他方の液と混合した瞬間に反応固化してしまい、地盤への浸透性が悪い場合があり、30部を超えると圧縮強さが低い場合がある。

[0035] 本発明の注入材は、硬化時間を調整するために、硬化時間調整剤を含有することができる。

硬化時間調整剤としては特に限定されるものではないが、例えば、公知のアルカリ金属硫酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、及びアルカリ金属燐酸塩等の無機塩や、グルコン酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、及び乳酸等の有機酸又はその塩から選ばれる一種又は二種以上が挙げられる。これらの中では、圧縮強さの点から、アルカリ金属硫酸塩及び／又はアルカリ金属炭酸塩が好ましく、アルカリ金属硫酸塩がより好ましい。アルカリ金属硫酸塩としては、硫酸ナトリウムや硫酸カリウムなどが挙げられる。

[0036] 硬化時間調整剤の使用量は、A材のジルコニア起源のシリカフェーム100部

に対して、30部以下が好ましく、0.1～30部がより好ましく、1～10部が最も好ましい。硬化時間調整剤が30部を超えると浸透性が悪い場合がある。

[0037] A材とB材の混合比率は質量比で、5：1～1：5が好ましく、2：1～1：2がより好ましい。

[0038] 浸透性を向上させるために、ジルコニア起源のシリカフュームやカルシウム化合物は、各種湿式粉碎機で分散処理又は粉碎分散処理して平均粒径を小さくすることが好ましい。

なお、ここで言う平均粒径とは、レーザー回折式粒度分布計（例えば、堀場製作所社製「LA-920型」）を用い、湿式分散処理又は湿式粉碎分散処理した懸濁液を、通常前処理として行う超音波分散処理を行わずに、水媒中で測定した値である。JIS R 1629では、超音波をかけて凝集物を分散処理してから粒度を測定するため、実際に地盤へ注入しても浸透性が悪い場合がある。そこで、超音波分散処理を行わずに測定することで実際の地盤への浸透性と近い結果となる。超音波分散処理を行わずに測定したジルコニア起源のシリカフュームやカルシウム化合物の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下である場合、浸透性が向上する。

なお、懸濁液の粘度や分散剤の種類により一概にはいえないが、最大粒径で $1.0\mu\text{m}$ 程度を境に、それよりも粗いものは懸濁液に沈降し、細かいものは懸濁液に浮遊することから、沈降物を除去したものを注入材としても良い。湿式分散処理又は湿式粉碎分散処理した懸濁液とは、ジルコニア起源のシリカフュームを湿式分散処理したA材、カルシウム化合物を湿式粉碎分散処理したB材をいう。

[0039] 本発明で使用する湿式粉碎機は、高速攪拌機、媒体攪拌式ミル、及び高圧水を使用した粉碎機等のいずれを使用する方法でも良く、単独又は併用して選択するものであり、コンタミが少ないことや粉碎効率が高い点で、高圧水を使用した粉碎機が好ましい。

[0040] 高速攪拌機としては、単純に攪拌子が高速で回転するだけではなく、いわゆる、乱流状態となり、粒子に剪断力が働くような構造が好ましい。例えば

、太平洋機工社製商品名「シャープフローミル」、特殊機化工業社製商品名「ホモミクサー」、「ホモミックラインミル」、及び「ホモディスパー」などがそれに類する。

[0041] 媒体攪拌式ミルとしては、奈良機械製作所社製商品名「マイクロス」などが挙げられる。

[0042] 高圧水を使用した粉砕機は、スラリーに50～400MPaの高圧を加えてセラミックボールに衝突させたり、あるいは、このスラリーを二つの流路に分岐させ、再度合流する部分で対向衝突させて粉砕するものである。このような粉砕機としては、スギノマシン社製商品名「スターバースト」や「アルティマイザー」、ナノマイザー社製商品名「ナノマイザー」、及びマイクロフルイディスク社製商品名「マイクロフルイタイザー」などが挙げられる。これらの中では、地盤への浸透性の点でスギノマシン社製商品名「スターバースト」が好ましい。

[0043] 本発明の注入材を地盤に注入するにあたっては、A材とB材とを混合する方法として、二重管を用いて先端部でA材とB材を合流混合して注入する、いわゆる、2ショット方式、A材とB材の両液を、注入ポンプから注入管に至る途中で合流混合して注入する、いわゆる、1.5ショット方式、さらに、ミキサーなどの調合槽でA材又はB材を調合した後、他液を加えて混合し、1液としてから注入する、いわゆる、1ショット方式のいずれの方式でも行うことができる。

[0044] 本発明の注入工法は、上記注入材を地盤に注入することを特徴とするものである。本発明の注入工法は、例えば、地盤の液状化対策に用いたり、あるいは、隙間のある岩盤等の止水に用いることができる。

実施例

[0045] 以下、本発明を実験例によって説明するが、本発明はこれらの実験例に限定されるものではない。

[0046] 実験は特記しない限り、20℃で行った。

[0047] 実験例 1

ジルコニア起源のシリカフューム100部、分散剤 α 10部（固形分換算）、及び水500部を混合し、スギノマシン社製商品名「スターバースト」で湿式分散処理し、コクサン社製商品名「上部排出型遠心分離機H-130A」により、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、及び $1.5\mu\text{m}$ のジルコニア起源のシリカフュームを含有するA材を作製した。

一方、カルシウム化合物100部、分散剤 α 10部（固形分換算）、及び水500部を混合し、同様にスギノマシン社製商品名「スターバースト」で粉碎時間を変えて湿式粉碎分散処理し、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、及び $1.5\mu\text{m}$ のカルシウム化合物を含有するB材を作製した。

なお、スギノマシン社製商品名「スターバースト」中のスラリーに加えた圧力は全て245MPaとした。

カルシウム化合物の使用量が、ジルコニア起源のシリカフューム100部に対して、100部になるように、A材とB材を合流・混合し、浸透性試験、圧縮強さ試験を行った。配合及び結果を表1に示す。

なお、比較のため、ジルコニア起源のシリカフュームの代わりにフェロシリコン副生シリカフュームを使用して同様に実験を行ったが、フェロシリコン副生シリカフュームは凝集して解砕しにくく、平均粒径は $20\mu\text{m}$ で、超音波分散処理をした場合の平均粒径は $5.5\mu\text{m}$ であった。また、湿式分散処理を行わないジルコニア起源のシリカフュームを使用した実験、分散剤 α の代わりに分散剤 β を使用した実験も併記する。

[0048] <使用材料>

ジルコニア起源のシリカフューム：中国産ジルコニア起源のシリカフューム、 SiO_2 95.2%、 Al_2O_3 0.71%、 CaO 0.15%、 Fe_2O_3 0.29%、 MgO 0.07%、 ZrO_2 2.72%、比表面積 $15.1\text{m}^2/\text{g}$

フェロシリコン副生シリカフューム：ノルウェー産フェロシリコン副生シリカフューム、 SiO_2 96.3%、 Al_2O_3 0.98%、 CaO 0.25%、 Fe_2O_3 0.09%、 MgO 0.55%、 ZrO_2 0%、比表面積 $18.4\text{m}^2/\text{g}$

カルシウム化合物：水酸化カルシウム、市販品、平均粒径 $9.5\mu\text{m}$

分散剤 α : ナフタレンスルホン酸系分散剤、市販品、液状、固形分濃度40%

分散剤 β : ポリカルボン酸系分散剤、市販品、液状、固形分濃度40%

水 : 水道水

[0049] <評価方法>

浸透長 : 浸透性試験、地盤工学会基準JGS 0831に準ずる注入装置を用い、直径50mm×長さ200mmの試料槽に8号珪砂を充填し、注入開始から30分後の注入材の浸透長さを浸透長とした。

圧縮強さ : 浸透性試験を行った試料槽から硬化体を取り出し、長さ100mmに切断し、アムスラー型圧縮試験機で材齢7日、28日の圧縮強さを測定した。

浸透長が100mm以下の場合は、硬化体上下を平面仕上げして測定した。

平均粒径 : レーザー回折式粒度分布計（堀場製作所社製「LA-920型」）を用いた。A材又はB材を、超音波分散処理を行わずに、水媒中で測定した。

[0050]

[表1]

実験 No.	A材中のシリカ フュームの平均 粒径(μm)	B材中のカルシ ウム化合物の平 均粒径(μm)	浸透長 (mm)	圧 縮 強 さ (N/mm^2)		備 考
				7 日	28 日	
1-1	0.05	0.5	200	0.7	2.4	実施例
1-2	0.1	0.5	200	0.6	2.2	実施例
1-3	0.5	0.5	180	0.5	2.0	実施例
1-4	0.8	0.5	150	0.4	1.8	実施例
1-5	1.0	0.5	120	0.3	1.7	実施例
1-6	1.5	0.5	30	0.1	0.2	比較例
1-7	0.5	0.05	200	0.6	2.3	実施例
1-8	0.5	0.1	200	0.6	2.2	実施例
1-9	0.5	0.8	140	0.5	1.7	実施例
1-10	0.5	1.0	120	0.4	1.6	実施例
1-11	0.5	1.5	30	0.2	0.3	比較例
1-12	1.5	1.5	10	測定不可	測定不可	比較例
1-13	1.0	0.5	80	0.1	0.4	実施例
1-14	0.5	0.5	120	0.3	1.2	実施例
1-15	*	0.5	4	測定不可	測定不可	比較例
1-16	*	3.5	2	測定不可	測定不可	比較例

実験No.1-13は湿式分散処理しないジルコニア起源のシリカフューム使用、実験No.1-14はA材、B材ともに分散剤 β を使用、実験No.1-15と実験No.1-16はシリカフュームとしてフェロシリコン副生シリカフュームを使用

[0051] 本発明のジルコニア起源のシリカフュームとカルシウム化合物は、使用すると浸透性や圧縮強さ特性に優れることがわかる。平均粒径 $20\mu\text{m}$ のフェロシリコン副生シリカフュームは、浸透性、圧縮強さ特性に劣ることがわかる。

[0052] 実験例 2

湿式分散処理した平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ のジルコニア起源のシリカフュームを含有するA材と、湿式粉碎分散処理した平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ のカルシウム化合物を含有するB材とを用い、カルシウム化合物の使用量が、ジルコニア起源

のシリカフェーム100部に対して、表2に示す量になるように、A材とB材を混合したこと以外は実験例1と同様に、浸透性試験、圧縮強さ試験を行った。分散剤は全て分散剤 α を使用した。配合及び結果を表2に示す。

[0053] [表2]

実験 No.	カルシウム化合物	浸透長 (mm)	圧 縮 強 さ (N/mm ²)		備 考
			7 日	28 日	
2-1	0	200	0.0	0.0	比較例
2-2	10	200	0.0	0.3	実施例
2-3	20	190	0.1	1.3	実施例
2-4	50	185	0.2	1.7	実施例
1-3	100	180	0.5	2.0	実施例
2-5	200	170	0.2	1.5	実施例
2-6	250	80	0.1	1.0	実施例
2-7	300	40	0.0	0.6	実施例

カルシウム化合物はジルコニア起源のシリカフェーム
100部に対する(部)

[0054] 分散剤をA材とB材の両方に使用し、カルシウム化合物量を最適化することにより、優れた浸透性、圧縮強さ特性を示すことがわかる。

[0055] 実験例3

湿式分散処理した平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ のジルコニア起源のシリカフェームを含有するA材中のジルコニア起源のシリカフェームの濃度を変え、また、湿式粉碎分散処理した平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ のカルシウム化合物を含有するB材中のカルシウム化合物の濃度を変えたこと以外は実験例1と同様に、浸透性試験、圧縮強さ試験を行った。配合及び結果を表3に示す。

[0056]

[表3]

実験 No.	A材中のシリカ フュームの濃度 (%)	B材中のカルシウ ム化合物の濃度 (%)	浸透長 (mm)	圧 縮 強 さ (N/mm ²)		備 考
				7 日	2 8 日	
3- 1	2	0	200	0.0	0.0	比較例
3- 2	2	2	200	0.0	0.1	実施例
3- 3	5	5	200	0.1	0.2	実施例
3- 4	10	10	200	0.3	1.1	実施例
3- 5	20	20	170	0.6	2.3	実施例
3- 6	40	40	100	1.3	3.1	実施例
3- 7	50	50	60	2.6	4.5	実施例
3- 8	60	50	40	2.9	5.8	実施例

[0057] A材中のジルコニア起源のシリカフュームの濃度とB材中のカルシウム化合物の濃度を最適化することにより、優れた浸透性、圧縮強さを示すことができる。

[0058] 実験例 4

湿式分散処理した平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ のジルコニア起源のシリカフュームを含有するA材と、湿式粉碎分散処理した平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ のカルシウム化合物を含有するB材とを用い、ジルコニア起源のシリカフューム100部に対して、カルシウム化合物が100部で、ジルコニア起源のシリカフューム100部又はカルシウム化合物100部に対して、固形分換算で、表4に示す量の分散剤 α を使用して、A材とB材を混合したこと以外は実験例1と同様に、浸透性試験、圧縮強さ試験を行った。配合及び結果を表4に示す。

[0059]

[表4]

実験 No.	A材の分 散剤(部)	B材の分 散剤(部)	浸透長 (mm)	圧 縮 強 さ (N/mm ²)		備 考
				7 日	28 日	
4-1	0	0	0	測定不可	測定不可	比較例
4-2	0	10	0	測定不可	測定不可	比較例
4-3	0.1	10	50	0.6	2.1	実施例
4-4	1	10	120	0.6	2.1	実施例
4-5	5	10	150	0.5	2.0	実施例
1-3	10	10	180	0.5	2.0	実施例
4-6	20	10	200	0.2	1.6	実施例
4-7	30	10	200	0.0	1.1	実施例
4-8	10	0	0	測定不可	測定不可	比較例
4-9	10	1	110	0.5	2.1	実施例
4-10	10	5	140	0.5	2.0	実施例
4-11	10	20	200	0.2	1.4	実施例
4-12	10	30	200	0.0	1.0	実施例
4-13	1	1	110	0.5	2.1	実施例
4-14	5	5	120	0.5	2.0	実施例
4-15	20	20	200	0.2	1.5	実施例
4-16	30	30	200	0.0	0.8	実施例
4-17	50	50	200	0.0	0.1	実施例

分散剤は、各々、シリカフュームやカルシウム化合物100部に対する(部)

[0060] 分散剤をA材とB材の両方に使用し、分散剤量を最適化することにより、優れた浸透性、圧縮強さ特性を示すことがわかる。

[0061] 実験例5

湿式分散処理した平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ のジルコニア起源のシリカフュームを含有するA材と、湿式粉碎分散処理した平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ のカルシウム化合物を含有するB材とを用い、ジルコニア起源のシリカフューム100部に対して、表5に示す量の硬化時間調整剤をB材に用い、カルシウム化合物の使用量

が、ジルコニア起源のシリカフェーム100部に対して、100部になるように、A材とB材を混合したこと以外は実験例1と同様に、浸透性試験、圧縮強さ試験を行った。分散剤は全て分散剤 α を使用した。配合及び結果を表5に示す。

[0062] <使用材料>

硬化時間調整剤T1：硫酸ナトリウム、市販品

硬化時間調整剤T2：硫酸カリウム、市販品

硬化時間調整剤T3：炭酸ナトリウム、市販品

硬化時間調整剤T4：クエン酸、市販品

[0063] [表5]

実験 No.	硬化時間 調整剤	浸透長 (mm)	圧 縮 強 さ (N/mm ²)		備 考
			7 日	28 日	
1-3	— 0	180	0.5	2.0	実施例
5-1	T1 0.1	180	0.6	2.1	実施例
5-2	T1 1	180	0.7	2.2	実施例
5-3	T1 5	170	0.8	2.3	実施例
5-4	T1 10	160	0.9	2.5	実施例
5-5	T1 30	100	1.0	2.5	実施例
5-6	T1 50	70	1.1	2.6	実施例
5-7	T2 5	180	0.7	2.2	実施例
5-8	T3 5	70	0.8	1.8	実施例
5-9	T4 5	190	0.2	1.9	実施例

硬化時間調整剤はシリカフェーム100部に対する(部)
実験No.5-9は硬化時間調整剤をA材に配合

[0064] 硬化時間調整剤の種類、量を最適化することにより、優れた浸透性、圧縮強さ特性を示すことがわかる。

[0065] 実験例から以下のことがわかる。

本発明の注入材は、優れた浸透性、圧縮強さ特性を示し、例えば、地盤の液状化対策や、トンネル掘削時の地山改良等、様々な用途に適応できる。

産業上の利用可能性

- [0066] 本発明の注入材は、シルト・砂地盤や岩盤の微細な隙間に浸透する高耐久性の注入材であって、液状化対策やLPGの地下備蓄、放射性廃棄物の地下封じ込め、及びダム・トンネルなどの止水等に使用できる。
- [0067] 本発明のジルコニア起源のシリカフェームとカルシウム化合物は、浸透性、圧縮強さ特性に優れる。

請求の範囲

- [請求項1] 平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であるジルコニア起源のシリカフューム、分散剤、及び水を含有したA材と、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下のカルシウム化合物、分散剤、及び水を含有したB材とを混合したものからなることを特徴とする注入材。
- [請求項2] 前記A材が湿式分散処理したものであり、かつ、前記B材が湿式粉碎分散処理したものであることを特徴とする請求項1に記載の注入材。
- [請求項3] 前記カルシウム化合物が、水酸化カルシウムであることを特徴とする請求項1に記載の注入材。
- [請求項4] 前記A材の分散剤の使用量が、ジルコニア起源のシリカフューム100質量部に対して、固形分換算で0.1～30質量部であることを特徴とする請求項1に記載の注入材。
- [請求項5] 前記B材の分散剤の使用量が、カルシウム化合物100質量部に対して、固形分換算で1～30質量部であることを特徴とする請求項1に記載の注入材。
- [請求項6] 前記A材と前記B材の混合割合が、前記A材中のジルコニア起源のシリカフューム100質量部に対して、前記B材中のカルシウム化合物が20～250質量部となるように混合してなることを特徴とする請求項1に記載の注入材。
- [請求項7] さらに、硬化時間調整剤を含有してなることを特徴とする請求項1に記載の注入材。
- [請求項8] 請求項2に記載の注入材の製造方法であって、前記湿式分散処理又は前記湿式粉碎分散処理が、高圧水を用いた粉碎機による処理であることを特徴とする注入材の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～請求項7のうちのいずれか1項に記載の注入材を用いる注入工法であって、前記A材と前記B材とを、1ショット方式、1.5ショット方式、及び2ショット方式のいずれかの方式により混合し、

地盤に注入することを特徴とする注入工法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K17/06(2006.01)i, C04B18/14(2006.01)i, C04B22/10(2006.01)i, C04B22/14(2006.01)i, C04B24/06(2006.01)i, C04B24/22(2006.01)i, C04B24/26(2006.01)i, C04B28/10(2006.01)i, C09K17/48(2006.01)i, E02D3/12(2006.01)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)

C09K17/00-17/52, C04B18/14, C04B28/00-28/36, E02D3/12, C09K103/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-41455 A (Japan Foundation Engineering Co., Ltd.), 13 February 1996 (13.02.1996), claim 3; paragraphs [0010] to [0021], [0034] to [0035], [0040] to [0042]; examples (Family: none)	1-9
Y	JP 2008-143759 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims; paragraphs [0003], [0007] to [0012]; examples (Family: none)	1-9



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

22 February, 2012 (22.02.12)

Date of mailing of the international search report

06 March, 2012 (06.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052538

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-150072 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 July 2010 (08.07.2010), claims; paragraphs [0024], [0038]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2009-299291 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 24 December 2009 (24.12.2009), the entire specification (Family: none)	1-9
A	Shuichi MASUDA, "Development of High Grade Suspension Grouting with Silica Fume", Journal of Japan Society of Dam Engineers, 1998, no.31, pages 206 to 218	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052538

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C04B111/70(2006.01)n, *C09K103/00*(2006.01)n

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K17/06 (2006.01)i, C04B18/14 (2006.01)i, C04B22/10 (2006.01)i, C04B22/14 (2006.01)i, C04B24/06 (2006.01)i, C04B24/22 (2006.01)i, C04B24/26 (2006.01)i, C04B28/10 (2006.01)i, C09K17/48 (2006.01)i, E02D3/12 (2006.01)i, C04B111/70 (2006.01)n, C09K103/00 (2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. C09K17/00-17/52, C04B18/14, C04B28/00-28/36, E02D3/12, C09K103/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

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 8-41455 A (日本基礎技術株式会社) 1996.02.13, 請求項 3, 段落【0010】-【0021】、【0034】-【0035】、【0040】-【0042】、実施例 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2008-143759 A (住友大阪セメント株式会社) 2008.06.26, 特許請求の範囲、段落【0003】、【0007】-【0012】、実施例 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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矛盾するものではなく、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

2 2 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福永 千尋

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

3 8 4 9

C (続き) . 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 2010-150072 A (電気化学工業株式会社) 2010.07.08, 特許請求の範囲、段落【0024】、【0038】、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2009-299291 A (電気化学工業株式会社) 2009.12.24, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-9
A	増田修一, シリカフェームを用いたグラウトの開発, ダム工学, 1998, No. 31, p. 206-218	1-9