

(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
2015年3月19日(19.03.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/037593 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 7/19 (2006.01) C04B 22/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073844
- (22) 国際出願日: 2014年9月3日(03.09.2014)
- (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 2013-188232 2013年9月11日(11.09.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社トクヤマ(TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 茶林 敬司(CHABAYASHI Takashi); 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 吉本 慎吾(YOSHIMOTO Shingo); 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 中村 明則(NAKAMURA Akinori); 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 加藤 弘義(KATO Hiroyoshi); 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 国居 新(KUNISUE Arata); 〒7450053 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: 大島 正孝(OHSHIMA Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号 B N御苑ビル 大島特許事務所 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, 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, KE, KG, 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, 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, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HYDRAULIC COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水硬性組成物

(57) Abstract: The present invention provides a hydraulic composition including 95%-75% by mass Portland cement clinker and 5%-25% by mass manganese slag (with the total clinker and slag amount being 100% by mass), and containing 0.5%-4.0% by mass SO₃. This composition can be used as a hydraulic composition having comparatively little reduction in strength development despite containing manganese slag as a mixture material.

(57) 要約: 本発明は、ポルトランドセメントクリンカーを95～75質量%とマンガンスラグを5～25質量% (但し、クリンカーとスラグの合計を100質量%とする) と、組成物中のSO₃量が0.5～4.0質量%となる量の石膏を含む水硬性組成物を提供する。この組成物は、マンガンスラグを混合材として含有するにもかかわらず強度発現性の低下が比較的少ない水硬性組成物として利用することができる。



WO 2015/037593 A1

明 細 書

水硬性組成物

技術分野

- 5 本発明はポルトランドセメントクリンカーおよびマンガンスラグ、さらに石膏を含む水硬性組成物に係わる。

背景技術

- 10 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・副産物を有効利用あるいは処理を行なうことは、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。

- 15 大量生産・大量消費型産業であるセメント産業は、セメント製造時に原料や燃料として廃棄物・副産物を有効利用あるいは処理を行ない、省資源・省エネルギーで効率よくセメントを製造することが重要とされている。

- 20 一方、地球温暖化の観点からすると、セメント産業はCO₂排出量の多い産業と位置づけられている。セメント産業で排出されるCO₂は、セメント製造段階での、セメントクリンカー原料となる石灰石の脱炭酸によるものやセメントクリンカー焼成に必要な燃料の消費によるものが主となっている。セメント産業でのCO₂低減については、セメントクリンカー量を少なくし、高炉スラグ等の混合材の使用割合を増やしたセメントとすることが有効とされている。また混合材として廃棄物・副産物を使用することで廃棄物・副産物の有効な処理が行なえる。

- 25 高炉スラグを混合材として添加し、セメントクリンカーの使用量を減らしたセメントとして高炉セメントがある。高炉セメントは高炉スラグの使用割合に応じ、3種類に規定されており、A種では5を超え30%以下、B種では30を超え60%以下、C種では60を超え70%以下と規定されている。高炉スラグセメントは化学抵抗性に優れることやアルカリシリカ反応を抑制する抑制効果がある等の特徴の他に、潜在水硬性を持つため初期強度では普通ポルトランドセメント

と比較して劣るものの長期強度発現性は良好であるという特徴を有することから幅広い分野で使用されている。

- その他の廃棄物・副産物を混合する場合において使用割合を増加させても普通ポルトランドセメントや高炉セメントと同程度またはそれ以上の効果を有するセメントが得られれば廃棄物・副産物の有効利用の1つの手段となり得る。

発明の概要

- 廃棄物・副産物の使用量を増加させることは資源有効利用という観点から積極的に行なうことが求められるが使用することによりセメントの物性等に影響を及ぼしては意味がない。特に強度発現性はセメントの物性の重要な指標の1つであるが、ポルトランドセメントクリンカーの使用量を減らし、混合材の使用割合を増やすと強度発現性の低下につながることを懸念される。

- 従って、本発明の目的は、セメントクリンカーの使用量を減らし、混合材の使用割合を増加させたセメントにおいても強度発現性の低下の少ない水硬性組成物を提供することにある。

- 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意研究を進めた結果、マンガンを経製する際に発生するマンガンスラグを、適切な混合割合で混合する場合には強度発現性の低下の少ない水硬性組成物とすることが可能であることを見出し、本発明の完成に至った。

- 即ち、本発明はポルトランドセメントクリンカー、マンガンスラグおよび石膏を含有する水硬性組成物であって、ポルトランドセメントクリンカーおよびマンガンスラグの含有量は、ポルトランドセメントクリンカーおよびマンガンスラグの合計量に基づいて、それぞれ、95～75質量%および5～25質量%でありそして石膏の含有量は当該水硬性組成物に基づいて、 SO_3 量として0.5～4質量%である上記水硬性組成物である。

発明を実施するための形態

ポルトランドセメントクリンカーは主に SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO およびF

e_2O_3 から構成されており、これら成分からなる鉱物比率、具体的には C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$)、 C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$)、 C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$)、 C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)の組成比がセメントの各種物性に大きな影響を与えることはよく知られている。

- 5 本発明で用いるポルトランドセメントクリンカー（以下、単に「セメントクリンカー」ともいう。）は、上記4鉱物を主成分としていれば良い。好ましくは、ボーグ式によって算出される C_3S が50～70質量%、 C_2S が10～20質量%、 C_3A が7～15質量%及び C_4AF が7～15質量%である。ボーグ式とは、セメントクリンカーについて得られた化学組成分析の結果から、該セメントクリンカー中の鉱物組成を推定する式であり、本明細書においては下記の4式からなる連立式をいう。

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

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

$$15 \quad C_3A \text{ 量} = (2.65 \times Al_2O_3) - (1.69 \times Fe_2O_3)$$

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

上記において、化学式で表した項は、セメントクリンカーの化学組成分析によって得られた当該種の含有量であり、

- 第2式中の「 C_3S 」は、第1式によって推定された C_3S 量である。これらの含有量はすべて質量基準の値（質量%）である。

セメントクリンカー中に含まれる各成分の定量は、例えばJIS R 5202に規定される化学分析方法や、JIS R 5204に規定される蛍光X線分析法に従い行なえばよい。

- 本発明におけるポルトランドセメントクリンカーとしては、セメントとした際に汎用性性状を示す、上記化学組成を持つ公知のクリンカーを採用することが可能であり、具体的には、普通ポルトランドセメント用クリンカーや早強ポルトランドセメント用クリンカー等が該当する。ポルトランドセメントクリンカーの粉末度、汎用的に使用される範囲のものであれば良く、 $3000 \sim 5000 \text{ cm}^2$

／gに調整されていることが好ましい。

本発明における上記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、所望の各鉱物比率および係数となるように所定の割合で調整混合し、公知の方法（例えば、S PキルンやNS P
5 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。

当該セメント原料の調整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Ca O源、珪石等のSi O₂源、粘土等のAl₂O₃源、鉄源等のFe₂O₃源など）の組成を測定し、これら減量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
10 割合を計算し、その割合で原料を調合すれば良い。

なお、本発明で使用するセメントクリンカーの製造に用いられる原料は、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。

本発明で使用する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
15 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、鉄鋼スラグ、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、木屑、廃白土、ボタ、廃タイヤ、廃プラスチック、貝殻、都市ごみやその焼却灰等が挙げられる（なお、
20 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）。

本発明の水硬性組成物は、上記ポルトランドセメントクリンカーに加えて、マンガンスラグ、および石膏を必須成分として含む。

本発明の水硬性組成物に用いるマンガンスラグは、マンガン精製過程等で発生
25 するマンガンスラグを粉砕したものであれば制限無く使用することができる。マンガンスラグは、化学組成割合で、Si O₂が10質量%以上、Ca Oが20質量%以上、Fe₂O₃が3質量%以下であるものが好ましく、Si O₂が30質量%以上、Ca Oが21質量%以上、Fe₂O₃が2質量%以下であるものがさ

らに好ましく、 SiO_2 が35質量%以上、 CaO が22質量%以上、 Fe_2O_3 が1質量%以下であるものが特に好ましい。各成分の上限は、好ましくは SiO_2 が50質量%以下、 CaO が40質量%以下である。マンガンスラグの粉末度は、 $3000\sim8000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調整されていることが好ましい。

- 5 マングンスラグの使用量は本発明の水硬性組成物に基づいて、好ましくは5～25質量%であり、より好ましくは5～20質量%、特に好ましくは5～15質量%である。マンガンスラグを混合することによりクリンカーの使用量を減らすことができるが、マンガンスラグの使用割合が25質量%を超えると強度発現性が著しく低下する。
- 10 使用する石膏については、二水石膏、半水石膏、無水石膏等のセメント用原料として公知の石膏が特に制限なく使用できる。具体的には、排煙脱硫石膏、リン酸石膏等の副産二水石膏や天然の二水石膏、半水石膏、II型無水石膏等が挙げられる。石膏の添加量は、全組成当たりの SO_3 換算で、0.5～4質量%となるように添加することが好ましく、0.5～3質量%がさらに好ましく、1.5
- 15 ～3質量%となるような添加量がより好ましく、2質量%が特に好ましい。石膏の含有量が、下限より少なくなるとセメント凝結において異常凝結を示し、一方上限より多くなると未反応の石膏量が多くなり、いずれも好ましくない。

- 本発明の水硬性組成物を構成するポルトランドセメントクリンカーとマンガンスラグおよび石膏の粉末度を調整するための粉砕方法については、公知の技術が
- 20 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良い。粉砕機としてはボールミル、堅型ミル等が使用できる。ポルトランドセメントクリンカー、マンガンスラグおよび石膏を含む本発明の水硬性組成物の粉末度は、 $3000\sim8000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調整されていることが好ましい。

- 本発明の水硬性組成物は、汎用性セメントと同等として使用することができる。
- 25 また、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。

実施例

以下、実施例により本発明の構成および効果を説明するが、本発明はこれらの

実施例に限定されるものではない。

用いた普通ポルトランドセメントクリンカーの蛍光X線による化学分析値と、この化学分析値からボーク式で算出される鉱物組成を表1に示す。

実施例1～3、比較例1、2および参考例1～6

- 5 普通ポルトランドセメントクリンカーに SO_3 換算で2質量%となるように石膏を添加し、ブレン法による比表面積が $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ となるように混合粉砕した。一方、マンガンスラグはブレン比表面積が $4000\text{ cm}^2/\text{g}$ となるように粉砕した。このマンガンスラグの分析値を表2に示す（蛍光X線分析法による）。上記の石膏を含むポルトランドセメントクリンカーとマンガンスラグ
- 10 を用いて各水硬性組成物を製造した。得られた水硬性組成物のモルタル圧縮強さを測定した。

なお、モルタル圧縮強度の測定はJIS R 5201に準拠する強さ試験により測定した。

- 各実施例、比較例および参考例の混合材使用割合、モルタル圧縮強度の結果を
- 15 表3に示す。

参考例1～6により、高炉スラグの使用割合が増加すると強度発現性の低下傾向となることがわかる。実施例1～3はマンガンスラグの使用割合を5～20質量%としたものであるが、高炉スラグを同使用割合とした比較例2～4と比較して若干低下するものの同等に近い強度発現性を有していることがわかる。

- 20 比較例1、2はマンガンスラグの使用割合を45、70質量%としたものであるが、高炉スラグを同使用割合とした参考例5、6と比較して著しく強度低下していることがわかる。

表 1

化学分析値(質量%)							鉱物組成(Bogue式 %)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
21.30	5.49	2.87	65.75	1.56	0.50	0.33	0.49	65	12	10	9

表 2

化学組成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO
質量%	40.92	13.45	0.48	24.21	4.86	0.31	1.34	0.28	13.66

表 3

	混合材	使用割合 (質量%)	モルタル圧縮強度 (N/mm ²)					
			材齢1日	材齢2日	材齢3日	材齢7日	材齢28日	材齢56日
実施例1	マンガンスラグ	5	13.4	22.9	30.8	44.7	60.2	66.8
実施例2	マンガンスラグ	10	13.1	22.6	29.2	41.2	57.0	64.3
実施例3	マンガンスラグ	20	11.7	21.1	26.9	36.7	53.8	62.0
比較例1	マンガンスラグ	45	6.4	12.2	15.6	21.2	34.4	42.3
比較例2	マンガンスラグ	70	1.6	4.1	5.4	7.8	16.3	22.9
参考例1	-	-	12.7	22.1	30.7	48.6	66.4	70.1
参考例2	高炉スラグ	5	12.9	22.5	30.4	44.7	61.8	67.5
参考例3	高炉スラグ	10	12.5	22.5	29.9	43.3	62.0	66.1
参考例4	高炉スラグ	20	11.4	20.6	27.9	40.2	60.7	68.7
参考例5	高炉スラグ	45	7.3	13.5	18.7	30.2	57.7	68.5
参考例6	高炉スラグ	70	3.3	7.6	12.0	24.7	45.7	54.8

発明の効果

本発明によれば、マンガンスラグの含有割合を適切な範囲とすることで、汎用性セメントと同等程度の強度発現性性状が得られる水硬性組成物が提供される。

請 求 の 範 囲

1. ポルトランドセメントクリンカー、マンガンスラグおよび石膏を含有する水硬性組成物であって、ポルトランドセメントクリンカーおよびマンガンスラグの含有量は、ポルトランドセメントクリンカーおよびマンガンスラグの合計量に基づいて、それぞれ、95～75質量%および5～25質量%でありそして石膏の含有量は当該水硬性組成物に基づいて、 SO_3 量として0.5～4質量%である上記水硬性組成物。
2. マンガンスラグの含有量が、ポルトランドセメントクリンカーおよびマンガンスラグの合計量に基づいて、5～20質量%である請求項1に記載の水硬性組成物。
3. マンガンスラグの含有量が、ポルトランドセメントクリンカーおよびマンガンスラグの合計量に基づいて、5～15質量%である請求項1に記載の水硬性組成物。
4. 石膏の含有量が、水硬性組成物に基づいて、 SO_3 量として0.5～3質量%である請求項1に記載の水硬性組成物。
5. ポルトランドセメントクリンカーが、ボーグ式により算出した組成割合として、 C_3S 50～70質量%、 C_2S 10～20質量%、 C_3A 7～15質量%および C_4AF 7～15質量%の組成を示す請求項1に記載の水硬性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B7/19(2006.01)i, C04B22/08(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)

C04B7/19, C04B22/08

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 10-152354 A (Tosoh Corp.), 09 June 1998 (09.06.1998), paragraphs [0009] to [0028] & US 5916362 A	1-5
A	CN 102101756 A (Central South University), 22 June 2011 (22.06.2011), paragraphs [0006] to [0043] (Family: none)	1-5

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 November, 2014 (12.11.14)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2014 (25.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B7/19(2006.01)i, C04B22/08(2006.01)i

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. C04B7/19, C04B22/08

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	JP 10-152354 A（東ソー株式会社）1998.06.09, 【0009】～【0028】 & US 5916362 A	1-5
A	CN 102101756 A（中南大学）2011.06.22, [0006]～[0043]（ファミリーなし）	1-5

☐ 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

1 2 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 1 . 2 0 1 4

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）

今井 淳一

4 T

9 0 5 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5