

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4166701号
(P4166701)

(45) 発行日 平成20年10月15日 (2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日 (2008.8.8)

(51) Int. Cl.	F 1
C O 4 B 28/36 (2006.01)	C O 4 B 28/36
C O 1 B 17/027 (2006.01)	C O 1 B 17/027 R
C O 4 B 12/00 (2006.01)	C O 4 B 12/00
C O 8 G 75/16 (2006.01)	C O 8 G 75/16

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2003-574583 (P2003-574583)	(73) 特許権者	000004444
(86) (22) 出願日	平成14年3月8日 (2002.3.8)		新日本石油株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2002/002214		東京都港区西新橋1丁目3番12号
(87) 国際公開番号	W02003/076359	(73) 特許権者	501263706
(87) 国際公開日	平成15年9月18日 (2003.9.18)		株式会社E N E O S フロンティア
審査請求日	平成17年3月2日 (2005.3.2)		東京都品川区西五反田8丁目2番8号
		(74) 代理人	100081514
			弁理士 酒井 一
		(74) 代理人	100082692
			弁理士 蔵合 正博
		(72) 発明者	橋本 博
			横浜市保土ヶ谷区西谷町1129-12
		審査官	横山 敏志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性硫黄含有材料の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄100重量部と、ジシクロペンタジエンの単体、若しくはシクロペンタジエンの1～4量体を主体に構成される、ジシクロペンタジエンの含有量が70重量%以上の混合物からなる硫黄変性剤0.1重量部以上、2重量部未満とを密閉状態で溶融反応させる工程(A)、及び工程(A)における反応により重量平均分子量320～500の変性硫黄溶融物が反応系内に5～45重量%生成した状態において骨材を添加・混合する工程(B1)を含む変性硫黄含有材料の製造法。

【請求項2】

工程(A)の溶融反応を、135～150℃の溶融硫黄に、ジシクロペンタジエンの単体、若しくはシクロペンタジエンの1～4量体を主体に構成される、ジシクロペンタジエンの含有量が70重量%以上の混合物からなる硫黄変性剤を添加・混合し、135～150℃に保持して行う請求項1の製造法。

【請求項3】

工程(B1)の後、冷却固化する工程を含む請求項1の製造法。

【請求項4】

硫黄100重量部と、ジシクロペンタジエンの単体、若しくはシクロペンタジエンの1～4量体を主体に構成される、ジシクロペンタジエンの含有量が70重量%以上の混合物からなる硫黄変性剤0.1重量部以上、2重量部未満とを密閉状態で溶融反応させる工程(A)、及び工程(A)における反応により重量平均分子量320～500の変性硫黄溶融物が生成した、140

10

20

℃における粘度が20～200mPa・sの反応系に、骨材を添加・混合する工程(B2)を含む変性硫黄含有材料の製造法。

【請求項5】

工程(A)の熔融反応を、135～150℃の熔融硫黄に、ジシクロペンタジエンの単体、若しくはシクロペンタジエンの1～4量体を主体に構成される、ジシクロペンタジエンの含有量が70重量%以上の混合物からなる硫黄変性剤を添加・混合し、135～150℃に保持して行う請求項4の製造法。

【請求項6】

工程(B2)の後、冷却固化する工程を含む請求の範囲4の製造法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、土木用又は建設用の資材に利用できる、変性硫黄含有材料を、効率良く容易に得ることができ、原料として一般及び産業廃棄物を利用することも可能な変性硫黄含有材料の製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

硫黄は、119℃を越えると熔融し、常温では固体である性質を利用して、土木用及び建設用の資材の一つとしての利用が古くから試みられている。例えば、舗装材料(米国特許第4290816号明細書)、建築材料用結合材(特公昭55-49024号公報)又は廃棄物封鎖用結合材(特公昭62-15274号公報)としての使用が検討されている。これまで硫黄はその用途の一つに結合材があり、各種の骨材と混合して成形物が製造され、土木建設資材として使用されている。

20

ところで、一般及び産業廃棄物は、埋め立て、焼却等の方法で処分される。しかし、処分場所は近年益々少なくなっており、その再利用が極力求められている。例えば、焼却灰等の産業廃棄物を、土木埋立材又は建設資材とするには、圧縮強度、曲げ強度、引張り強度及び耐衝撃性等の機械的強度が十分であり、産業廃棄物中に含まれる重金属化合物の溶出を防ぐための遮水性、裸火で着火しない難燃性が必要である。更に、土中、海中で使用する場合には、表面硫黄を腐食する硫黄酸化細菌に対する耐久性も必要とされる。

そこで、硫黄単独を結合材として産業廃棄物と混合した成形物が提案されているが、該成形物は物性上の多くの課題があり、使用方法が限定されている。従って、硫黄を利用して産業廃棄物を完全封鎖し、土木建設資材として使用可能な変性硫黄含有材料を製造する改良技術が求められている。

30

改良方法の一つとして、ジシクロペンタジエンの添加による硫黄の改善が検討されている。ジシクロペンタジエンと硫黄との反応は、一種の重合反応といわれており、最初ジシクロペンタジエンと硫黄とが反応し、環状S8が開環して硫黄とシクロペンタジエンとが結合した変性硫黄が生成すると考えられている。該反応においては、変性硫黄生成時の発熱により硫黄がラジカル連鎖反応により高分子化するため、大きな発熱を伴い粘度の急上昇が起きる。従って、ジシクロペンタジエンと硫黄との反応は、急激な温度上昇及び粘度上昇のため、反応が制御できず、急激に固化して所望形状に成形できないという問題がある。

40

これまで硫黄にジシクロペンタジエンを添加する場合の製造条件については十分検討されておらず、ジシクロペンタジエン濃度、温度等の反応条件と、製造される材料の望ましい性状との関係も十分に判っていないのが実状である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、一般及び産業廃棄物を原料骨材として利用した場合であっても、作業性を改善した熔融状態の変性硫黄含有材料、並びに表面状態、機械的強度、遮水性、着火性、耐硫黄酸化細菌性等が改善された固形状態の変性硫黄含有材料を、効率良く得ること

50

ができ、しかも製造時における反応を容易に制御できる変性硫黄含有材料の製造法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明によれば、硫黄100重量部と、ジシクロペンタジエンの単体、若しくはシクロペンタジエンの1～4量体を主体に構成される、ジシクロペンタジエンの含有量が70重量%以上の混合物からなる硫黄変性剤0.1重量部以上、2重量部未満とを密閉状態で溶融反応させる工程(A)、及び工程(A)における反応により重量平均分子量320～500の変性硫黄溶融物が反応系内に5～45重量%生成した状態において骨材を添加・混合する工程(B1)を含む変性硫黄含有材料の製造法が提供される。

10

また本発明によれば、硫黄100重量部と、ジシクロペンタジエンの単体、若しくはシクロペンタジエンの1～4量体を主体に構成される、ジシクロペンタジエンの含有量が70重量%以上の混合物からなる硫黄変性剤0.1重量部以上、2重量部未満とを密閉状態で溶融反応させる工程(A)、及び工程(A)における反応により重量平均分子量320～500の変性硫黄溶融物が生成した、140℃における粘度が20～200mPa・sの反応系に、骨材を添加・混合する工程(B2)を含む変性硫黄含有材料の製造法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

本発明の製造法に用いる原料は、主に硫黄、硫黄変性剤及び骨材である。本発明により得られる変性硫黄含有材料の形態は、溶融状態又は固形状態であり、該変性硫黄含有材料は、変性硫黄の他に骨材を含み、また、硫黄変性剤及び／又は未反応の硫黄を含んでいても良い。

20

【0006】

本発明に用いる硫黄は、通常の硫黄単体であり、市販の硫黄が使用できる。例えば、天然硫黄、石油又は天然ガスの脱硫によって生成した硫黄が使用できる。硫黄の使用量は、得られる変性硫黄含有材料の全重量に対して、通常10～50重量%、好ましくは15～40重量%である。

【0007】

本発明に用いる硫黄変性剤は、ジシクロペンタジエンの単体、若しくはシクロペンタジエンの1～4量体を主体に構成される混合物を意味する。該混合物は、ジシクロペンタジエンの含有量が通常70重量%以上、好ましくは85重量%以上含む。従って、本発明の製造法には、ジシクロペンタジエンと称する市販品の多くが使用できる。

30

【0008】

本発明においては、該硫黄変性剤と硫黄との溶融反応を、密閉式攪拌混合機等を用いて密閉状態で行うので、硫黄変性剤が蒸発するロスがなくなり効率良く反応させることができる。硫黄変性剤の使用量は、硫黄100重量部に対して0.1重量部以上、2重量部未満である。硫黄変性剤の使用量が少ないと硫黄との反応による粘度上昇が遅く、逆に多いと硫黄との反応による粘度上昇が急激であるから、作業上の点から硫黄変性剤の使用量を上記範囲とする必要がある。0.1重量部未満では得られる固形状態の変性硫黄含有材料の強度が不足する恐れがある。得られる変性硫黄含有材料の難燃性、遮水性、耐硫黄酸化細菌性、機械的強度等の性質は、硫黄変性剤の使用量に関係し、通常は使用量が多いほどそれぞれの性能が改善される。しかし、硫黄変性剤の使用量は、硫黄100重量部に対して約2重量部で前記改善効果が飽和し、それ以上使用しても改善が少ないので、硫黄100重量部に対して0.1重量部以上、2重量部未満、好ましくは1重量部以上、2重量部未満である。

40

【0009】

本発明に用いる骨材は、得られる変性硫黄含有材料の性能を低下させないものであれば特に限定されず、主に産業廃棄物等の無機系資材が好ましく使用できる。

上記産業廃棄物としては、例えば、焼却灰、焼却飛灰、都市ごみ高温溶融炉から発生する溶融飛灰、電力事業及び一般産業から排出される石炭灰、流動床焼却装置で使用した流動砂、研磨屑、各種金属製造時の副生物又はこれらの混合物からなる無機系資材が挙げら

50

れる。前記各種金属製造時の副生物としては、例えば、鉄鋼スラグ、鉄鋼ダスト、フェロニッケルスラグ、アルミドロス、銅スラグ又はこれらの混合物が挙げられる。

【0010】

焼却灰としては、都市ごみ焼却炉又は産業廃棄物焼却炉等の各種燃焼炉から排出され、主成分が、シリカ、アルミナ、酸化カルシウム、酸化鉄等の酸化物であり、鉛、カドミウム、砒素等の有害金属の含有量も多い、従来、汚水を出さない最終処分場で埋め立て処理されてきた焼却灰が使用できる。

石炭灰としては、発電用、加熱用等の各種石炭燃焼炉から排出され、コンクリート又は土木資材混合材として利用されている石炭灰が使用できる。

鉄鋼スラグとしては、製鉄業から副生するスラグ等が挙げられ、例えば、高炉スラグ、平炉スラグ、転炉スラグが使用できる。鉄鋼スラグの主成分は、シリカ、アルミナ、酸化カルシウム、酸化鉄等の酸化物であり、その他無機硫化物も含まれる。

10

【0011】

本発明に用いる骨材としては、上記以外の他の骨材、例えば、粘土鉱物、活性炭、カーボンファイバー、グラスファイバー、ビニロン繊維、アラミド繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、砂、砂利等の有害物質を含有しない無機系資材及び有機系資材も使用できる。また、これら他の骨材と前記産業廃棄物等の無機系資材とを任意に組合わせた骨材も使用できる。

本発明において、前記骨材の使用量は、得られる変性硫黄含有材料の全重量に対して、通常50～90重量%、好ましくは60～85重量%である。

20

【0012】

本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲において、原料として上記硫黄、硫黄変性剤及び骨材に加えて、他の材料を使用することもできる。

他の材料としては、例えば、珪酸ソーダ、硫化ソーダ、キレート剤等の重金属封鎖安定剤；アスファルト、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸銀、各種ポリマーが挙げられる。他の材料の使用量は、得られる変性硫黄含有材料の全重量に対して、30重量%以下となるように配合することが好ましい。

【0013】

本発明の製造法では、上述の特定割合の硫黄と硫黄変性剤とを密閉状態で熔融反応させる工程(A)を行い、該工程(A)における反応により重量平均分子量320～500の変性硫黄溶融物が特定量生成した状態において骨材を添加・混合する工程(B1)、若しくは該工程(A)における反応により重量平均分子量320～500の変性硫黄溶融物が生成した反応系が特定粘度となっている状態に骨材を添加・混合する工程(B2)を行う。

30

【0014】

前記工程(A)において、硫黄と硫黄変性剤とを密閉状態で熔融反応させるには、例えば、密閉式攪拌混合機等の密閉状態で反応させることができる装置を用いて、まず、硫黄を通常120～155℃、好ましくは135～145℃に加熱して熔融する。硫黄熔融後、全体を攪拌しつつ適当な粘度計、例えば、B型粘度計で粘度を測定しながら好ましくは135～150℃、特に好ましくは135～145℃に温度を維持する。次いで、所定量の硫黄変性剤を少しずつ添加して混合する方法により行うことができる。

40

【0015】

工程(A)において、反応系の温度が150℃を越える場合、付加反応が進行し、通常、該付加反応の生成熱により系の温度が160℃以上となりゴム状硫黄が生成する恐れが生じ好ましくない。一方、系の温度が130℃である場合には、付加反応が進行し、生成熱により系の温度が140℃程度となるが、所望の変性硫黄溶融物の生成速度が遅くなり製造時間短縮にならないので好ましくない。従って、上記熔融硫黄に硫黄変性剤を添加する際の熔融硫黄の保持温度は135～150℃に設定することが好ましい。この場合、硫黄変性剤の割合が多くなれば付加反応時の発熱が大きくなるため、前記保持温度を低くする必要があるが、135℃未満では付加反応開始が遅くなるので好ましくない。一方、前記保持温度が150℃を超えると所望の変性硫黄溶融物の生成速度が速くなり制御が難しく製造条件範囲が狭くなる

50

ので好ましくない。

工程(A)において、硫黄と硫黄変性剤との溶融反応開始後の温度上昇は、例えば、硫黄100重量部に対して硫黄変性剤0.2重量部添加したときは、硫黄変性剤の添加から約10分間で約10℃の温度上昇が認められる。

【0016】

工程(B1)及び(B2)において、前記工程(A)における反応により生成する重量平均分子量320～500の変性硫黄溶融物の該分子量の測定は、変性硫黄を二硫化炭素又はトルエン等に溶かし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により行うことができる。その測定は、例えば、クロロホルム溶媒を使用し室温において1ml／分の流速で、二硫化炭素1mass/vol%濃度試料溶液をUV254nm検出器を用いポリスチレンで測定した検量線により求めることができる。

10

【0017】

前記特定分子量の変性硫黄溶融物は、硫黄変性剤によって、8員環を形成している硫黄への付加反応により生成すると考えられている。前記変性硫黄溶融物の生成によって温度上昇し、系の粘度は通常10～20mPa・sで硫黄そのものの粘度と変わらずほぼ一定となる。その後、5～30分程度で温度上昇が終了し、粘度が上昇を開始した時に前記変性硫黄溶融物の生成が完了したとみなすことができる。

【0018】

工程(B1)において、骨材の添加時期は、反応系に前記特定の変性硫黄溶融物が5～45重量%、好ましくは10～40重量%生成している状態の時である。このような状態となる条件は、予備実験により、実際に前記特定の変性硫黄溶融物が上記範囲で生成する条件を確認して決定できる。前記特定の変性硫黄溶融物が5～45重量%生成している状態は、未反応の溶融硫黄及び変性硫黄溶融物中に前記特定の変性硫黄溶融物が上記割合で存在している状態、未反応の溶融硫黄、未反応の溶融硫黄変性剤及び変性硫黄溶融物中に前記特定の変性硫黄溶融物が上記割合で存在している状態、変性硫黄溶融物中に前記特定の変性硫黄溶融物が上記割合で存在している状態のいずれであっても良く、またこれらの反応系中にその他の成分が含まれていても良い。

20

【0019】

工程(B2)において、骨材の添加時期は、反応系の140℃における粘度が20～200mPa・s、好ましくは20～100mPa・s、特に好ましくは20～90mPa・sになった時である。該反応系が上記粘度範囲となっていることは、B型粘度計等で確認でき、容易に骨材の添加時期が決定できる。このように骨材の添加時期を工程(B1)における特定の変性硫黄溶融物の生成割合ではなく、系の溶融粘度という現象面からとらえた場合には、実際の作業が容易になる。

30

前記溶融粘度は、その溶融温度により若干上下するので適宜実験により定めることができる。例えば、上記140℃における特定の粘度範囲は、150℃のときであれば、その範囲が15～200mPa・s、好ましい範囲が15～100mPa・sに相当する。また、135℃のときであれば、下限値が20mPa・sよりやや大きくなるであろうが、25mPa・sよりは低いであろうし、上限値は200mPa・sである。更に、これらの間の温度であれば、比例計算すれば容易に当該粘度が決定できる。

40

粘度が当該範囲の上限を超えてから骨材を添加すると、硫黄重合反応が進行し、骨材と十分に混合することが困難になる。一方、粘度が当該範囲未満において骨材を添加すると、前記特定の変性硫黄溶融物の生成が十分でなく硫黄の重合が速やかに進行しない恐れがある。

【0020】

工程(B1)及び(B2)において、骨材の添加は、130～160℃にて予備加熱乾燥した骨材を用いて行うのが好ましい。混合に使用する混合機は、混合が十分に行えるものであれば良く、例えば、固液攪拌用の使用が好ましい。例えば、インターナルミキサー、ロールミル、ドラムミキサー、スクリュウ押し出し機、パグミル、ポニーミキサー、リボンミキサー等が使用できる。

50

【0021】

工程(B1)及び(B2)において、骨材を添加・混合する際の温度は、135～155℃が好ましく、骨材添加後の混合時間は、通常、約5～60分間、好ましくは10～30分間である。該混合時間は更に延長できるが長時間混合することにより成形品強度が高くなるものの作業性が悪化する。骨材を添加・混合する際の温度が155℃を超えると粘度上昇が急激で混合時に骨材と硫黄との馴染みが悪くなるので好ましくない。一方、該温度が135℃未満では混合時の硫黄の反応が遅延し製造時間が長時間となり好ましくない。

【0022】

工程(B1)及び(B2)において、骨材添加後の混合終了は、変性された硫黄の重量平均分子量によって適宜決定できる。例えば、混合終了の目安となる該分子量としては、GPCによる重量平均分子量として500を超え、2000以下、好ましくは600～1500の範囲が好ましい。前記分子量が500以下では得られる変性硫黄含有材料の固形物の圧縮強度が低下する恐れがあり好ましくない。一方、前記分子量が2000を越えると作業性が悪くなり、しかも得られる熔融状態の変性硫黄含有材料を成形する際に気泡の混入が生じる恐れがあり、更に得られる固形物の表面状態が悪化するので好ましくない。該分子量の測定は、上述の特定の変性硫黄熔融物の測定と同様な方法で行うことができる。

10

【0023】

ところで、硫黄、硫黄変性剤及び骨材を用いる変性硫黄含有材料の製造法において、骨材の添加順序は、本発明の製造法以外に、例えば、(1)硫黄と硫黄変性剤と骨材との混合物を同時に反応させる方法、(2)硫黄と骨材との混合物に硫黄変性剤を反応させる方法が考えられる。

20

しかし、上記(1)の方法では、硫黄変性剤が骨材に吸着され、硫黄との反応が遅延し製造時間が長くなる。また、硫黄変性剤が骨材に吸着するために、その使用量は所定量以上の量が必要となり好ましくない。一方、上記(2)の方法では、骨材の主成分であるシリカ、アルミナ等に硫黄変性剤が吸着し、硫黄との反応が極端に遅延し、かつ加熱乾燥した骨材と硫黄変性剤とが接触することによりパーオキサイドが生成するため安全上の問題が生じ好ましくない。

また、予め硫黄変性剤と硫黄との2成分を反応させて、通常、粘度100mPa・sのバインダーを調製した後に、該バインダーと骨材とを混合する方法も考えられる。この方法では、圧縮強度が高い変性硫黄含有材料が得られるが、骨材との混合時にバインダーを再度溶解する必要があり、作業が煩雑化し、更に、骨材混合後の製造時間が本発明の方法よりも長くなる。

30

【0024】

本発明の製造法では、特定量の変性硫黄熔融物が生成した熔融物中に骨材を添加するので、骨材と混合すると同時に硫黄の高分子量化が進行し、短時間で所望の変性硫黄含有材料が得られる。

本発明の製造法では、前記工程(B1)又は(B2)の後、熔融状態の変性硫黄含有材料を任意な形状の成形体とする工程を行うことによって、固形状態の変性硫黄含有材料を得ることができる。固形状態の変性硫黄含有材料を得る工程は、例えば、造粒装置又は所望の型枠を用いて冷却することにより行うことができる。形状は、所望形状とすることができ、例えば、粒状、板状、直方体、正方体が挙げられるがこれらに限定されない。

40

【0025】

熔融状態の変性硫黄含有材料を粒状物にする方法としては、特に限定されず、例えば、熔融物を冷却固化しながら造粒して粒状物とする造粒法、熔融物を冷却固化して得た成形物を粉砕して粒状物とする方法が挙げられる。造粒法としては、例えば、通常のドラム、水平板又は傾斜板を具備した、転動造粒機若しくは振動造粒機を用いる、転動造粒法又は振動造粒法が挙げられる。

【0026】

前記転動造粒法によって粒状物の粒径を調整するには、回転板又はドラムの傾斜角度、回転速度等を制御することにより行うことができる。この際、回転板又はドラムのサイズ

50

を考慮する必要は特になく、例えば、同一回転板の傾斜角度を変えることによって所望粒径とすることができる。傾斜角度は一般に0～70°の範囲で調整できる。

【0027】

前記振動造粒法によって粒状物の粒径を調整するには、振動数、振幅及び傾斜角度を適宜制御することによって行うことができる。例えば、振動数3000回／分程度、振幅0.3mm以上、振動時間30分間～3時間の条件範囲から、熔融状態の変性硫黄含有材料が飛散しない条件が選定できる。傾斜角度は通常0～60°の範囲で調整できる。振動方式は、往復式、回転式又はこれらの組合せ方式が採用できる。尚、回転ドラムを使用し、実質的に振動を与えて造粒することも可能である。

【0028】

前記熔融状態の変性硫黄含有材料を成形した後に破碎する方法では、粒状物の粒径の調整が困難なため、所望粒径の粒状物を得る場合には前記造粒法の採用が好ましい。但し、前記破碎する方法により得られた粒状物であっても、篩い分け等を行って、所望の粒径分布とすることは可能である。

【0029】

上述の造粒法の他に、熔融状態の変性硫黄含有材料を水中に落下させる方法も考えられるが、この方法では、水中に重金属が溶出すること、造粒物表面に錆が発生することから骨材の被覆が完全でない場合が生じ好ましくない。

【0030】

前記粒状物を調製する条件は、原料である硫黄、硫黄変性剤及び骨材の種類及び配合割合、用途等に応じて適宜決定できる。また、粒状物の粒径は、用途に応じて適宜選択でき、例えば、コンクリート又はモルタル用の骨材として適した粒径とする場合には、JIS標準篩に基づき、通常2～44.4mmが好ましい。

【0031】

本発明の製造法により得られる固形状態の変性硫黄含有材料の圧縮強度は、通常10～100MN/m²、好ましくは20～100MN/m²、より好ましくは30～100MN/m²である。また、得られる固形状態の変性硫黄含有材料の密度は、強度、特に圧縮強度に影響する。該密度が高いほど変性硫黄含有材料中に気泡の混入が少なく、変性硫黄と骨材とが十分混合された状態となって完全な連続相が得られ、表面も滑らかになる。変性硫黄含有材料の表面が滑らかであれば、表面の微細な凹凸が、クラック発生の起点となることが防止でき、結果的に、得られる成形体は、機械的強度に優れ、有害物質の溶出を遮蔽する性能に優れ、かつ製品の美観にも優れる。

【0032】

本発明により得られる固形状態の変性硫黄含有材料の密度は、例えば、原料の骨材として石炭灰を使用した場合、通常2.40～2.51g/cm³、好ましくは2.45～2.51g/cm³の範囲となる。密度が2.40g/cm³未満では気泡が混入するため圧縮強度が低下し、逆に密度が高いほど気泡の混入が少ない。

【0033】

本発明の製造法により得られる変性硫黄含有材料は、例えば、造粒物にしてセメント、コンクリート、石膏等と混合して使用することができる。また、土木・建築用資材にも好ましく使用できる。例えば、任意の構造に成形し、パネル材、床材、壁材、瓦、水中構造物に利用できる他、粒状物として、埋立材、路盤材、盛土材、コンクリート等の骨材として利用することもできる。

【実施例】

【0034】

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例1

密閉型攪拌混練機に固体硫黄721.4gを入れ、120℃で熔融後、140℃に保持した。この際の粘度をB型粘度計で測定したところ18mPa・sであった。続いて、約90℃に加熱熔融した

10

20

30

40

50

ジシクロペンタジエン3.6g(固体硫黄100重量部に対して約0.5重量部)をゆっくり添加し、150rpmの回転数で攪拌した。反応が始まり発熱反応により12分後、反応温度が10℃上昇し系の温度が150℃となった。その後、温度上昇が終了したことを確認し、その際の反応系の粘度を測定したところ20mPa・sであった。系の一部を採取しGPCにより分子量を測定したところ、重量平均分子量390の変性硫黄であった。この際、反応系内の重量平均分子量390の変性硫黄溶融物の含有割合は約20重量%程度であり、残りに重量平均分子量320~500の変性硫黄溶融物は含まれていなかった。

次に上記状態において、150℃にて加熱乾燥した、高炉スラグ2400g及び石炭灰480gからなる骨材を投入し混合を開始した。混合物の温度を150℃に制御し20分間混合した。混合終了後、得られた溶融状態の変性硫黄含有材料を型枠に流し込んで冷却し、直径5cm、高さ10cmの円柱型の成形体を作製した。この際の硬化時間は32分間であった。得られた成形体の圧縮強度は75.70MN/m²であり、密度は2.51g/cm³であった。また、成形体の表面は滑らかであった。

また、上記で得られた溶融状態の変性硫黄含有材料を硬化させて粒状物を調製し、該粒状物10gをソックスレー抽出管に入れ、二硫化炭素100mlを用いてソックスレー抽出を6時間行った。得られた抽出液を二硫化炭素で1mass/vol%に希釈しGPC分析により硫黄とジシクロペンタジエンとの付加体及び硫黄重合体等からなる変性硫黄の分子量を求めた。その結果、重量平均分子量は790であった。

【0035】

比較例1

密閉式攪拌混合槽に固体硫黄995gを入れ、120℃で溶融後、140℃に保持した。この際の粘度をB型粘度計で測定したところ18mPa・sであった。続いて、約90℃に加熱溶融したジシクロペンタジエン5gをゆっくりと添加し、約5分間静かに攪拌した後145℃まで温度を上げた。反応が始まり、次第に反応温度及び粘度が上昇していき、その後温度上昇が終了したことを確認後、反応温度を150℃に制御した。約1時間で粘度は100mPa・sに達した。次いで、冷却しジシクロペンタジエン変性硫黄バインダーを得た。GPCにより測定した上記バインダーの重量平均分子量は2050であった。

ダルトン混練機に上記バインダー686gを投入し120℃で溶融した。ダルトン混練機混合槽の温度を150℃に上げ、150℃にて乾燥した骨材2880gを添加し、150℃に制御しながら混練を20分間実施した。混練り後、実施例1と同様に成形体を作製した。成形体の圧縮強度は65.8MN/m²であり、密度は2.46g/cm³であった。成形体の表面状態は荒れが認められ、密度も実施例1に比較し低い結果であった。成形体の硬化時間も実施例1より長い1時間20分を要した。

【0036】

実施例2

密閉式攪拌混練機に固体硫黄721.4gを入れ、120℃で溶融後、140℃に保持した。この際の粘度をB型粘度計で測定したところ18mPa・sであった。続いて、約90℃に加熱溶融したジシクロペンタジエン3.6gをゆっくりと添加し、150rpmの回転数で攪拌した。反応が始まり発熱反応により12分後、反応温度が10℃上昇し系の温度が150℃となった。その後、更に3分間攪拌した。この際の粘度をB型粘度計で測定したところ25mPa・sであった。系の一部を採取しGPCにより分子量を測定したところ、重量平均分子量412の変性硫黄であった。この際、反応系内の重量平均分子量422の変性硫黄溶融物の含有割合は約27重量%程度であり、残りに重量平均分子量320~500の変性硫黄溶融物は含まれていなかった。

続いて、160℃に加熱乾燥した、高炉スラグ2500g及び石炭灰480gからなる骨材を投入し混練を開始した。混練物温度を155℃に制御し20分間混練した。混練終了後、得られた溶融物を用いて実施例1と同様に成形体及び粒状物を作製した。成形体の圧縮強度は64.4MN/m²であり、密度は2.48g/cm³であった。また粒状物の重量平均分子量を実施例1と同様にソックスレー抽出により求めたところ1100であった。

【0037】

実施例3

固体硫黄の使用量を360gとした以外は実施例1と同様に成形体及び粒状物を調製した。得られた成形体の圧縮強度は $60.3\text{MN}/\text{m}^2$ であり、密度は $2.47\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、得られた粒状物の重量平均分子量を実施例1と同様にソックスレー抽出により求めたところ780であった。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特公昭52-049014 (JP, B1)
特公昭55-042957 (JP, B1)
特公平02-028529 (JP, B2)
特開平06-246253 (JP, A)
特開2001-163649 (JP, A)
米国特許第04129453 (US, A)
米国特許第04332911 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B2/00-32/02

C04B40/00-40/06

C08G75/00

C08G75/16

WPI