(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
2023年7月20日(20.07.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/136208 A1

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

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/000149

(22) 国際出願日： 2023年1月6日(06.01.2023)

(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 2022-003391 2022年1月12日(12.01.2022) 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: 田口 昌浩, 外(**TAGUCHI, Masahiro** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル８階 ダイヤ特許事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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, 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)）

WO 2023/136208 A1

(54) **Title:** LIQUID ACCELERATOR AND SHOTCRETE

(54) 発明の名称： 液体急結剤、吹付けコンクリート

(57) **Abstract:** This liquid accelerator comprises 5.0-20.0 mass% of aluminum in terms of Al_2O_3 conversion and 10.0-30.0 mass% of sulfur in terms of SO_3 converstion, the fluoride ion concentration in the accelerator being 1.0-500 ppm.

(57) 要約：アルミニウムがＡｌ$_2$Ｏ$_3$換算で５．０～２０．０質量%、硫黄がＳＯ$_3$換算で１０．０～３０．０質量%含有され、フッ化物イオン濃度が１．０～５００ｐｐｍである液体急結剤である。

明　細　書

発明の名称 ： 液体急結剤、吹付けコンクリート

技術分野

[0001] 本発明は、液体急結剤、吹付けコンクリートに関する。

背景技術

[0002] 従来、トンネル掘削等露出した地山の崩落を防止するために、急結剤をコンクリートに混合した急結性コンクリートの吹付け工法が用いられている。この工法は、掘削工事現場に設置した計量プラントで材料を計量混合して吹付けコンクリートを調製し、ポンプで圧送、途中で合流管の他方から圧送した急結剤と混合し、地山面に所定の厚みになるまで吹付ける工法である。

[0003] 吹付け工法に使用される急結剤は大きく分類すると、カルシウムアルミネートやアルカリ金属アルミン酸塩等を主成分とする粉体急結剤と、アルカリ金属アルミン酸塩や硫酸アルミニウムなどを主成分とする液体急結剤の２種類が挙げられる。

[0004] 近年では、トンネル建設現場等に従事する作業者の健康確保の観点から、吹付け時の粉塵量が少なく、アルカリ薬傷の懸念がないアルミニウム塩を主成分とする酸性の液体急結剤の使用が望まれている。

[0005] 一方で、液体急結剤は、粉体急結剤と比較して急結性が低い課題があった。そこで、急結性改善策として、例えば特許文献１に示されるような硫酸イオン濃度を高めることによって強度を改善させる対策がなされている。しかし、高濃度の液体急結剤は、長期間保存すると、液中に析出物が生成したり、液がゲル化したり、懸濁粒子が沈降したりする場合があった。硫酸アルミニウムの水に対する溶解度は２０℃で２７％であり、共存する溶質や液温によって変動するが、溶解度以上の硫酸アルミニウムを含有する液体急結剤は、貯蔵安定性が悪く、製造直後の性状を保持することが難しい課題があった。

[0006] また、強度改善策として、例えば特許文献２のようなフッ化アルミニウム

、アルミニウムのフッ化水素酸を成分とするアルミニウムの酸性又は塩基性溶液、ケイ酸リチウム、アルミン酸リチウムよりなる液体急結剤が提案されている。あるいは特許文献３のような硫酸アルミニウムとフッ化水素酸との反応で得られるフッ化物含有水溶性アルミニウム塩、水酸化アルミニウム、および水酸化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウム等からなる液体急結剤の開発を行っている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００６－１９３３８８号公報

特許文献2：特開２００１－１３０９３５号公報

特許文献3：特開２００５－８９２７６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記のような技術はフッ素化合物の添加により強度特性は改善される一方、昨今建設現場における環境保全の観点からフッ素の溶出を抑制するような対策が必要になってきており、前述したフッ化物イオンを含有する化合物を液体急結剤に添加すると、硬化体からのフッ素溶出の懸念が生じる課題があった。

[0009] 以上より、本発明は、優れた急結性及び貯蔵安定性を有するとともに、フッ素溶出を抑制する液体急結剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記のような課題を踏まえて鋭意検討を行った結果、所定量のアルミニウム、硫黄及びフッ素を有する液体急結剤が、上記の課題を解決できることを見出だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記の通りである。

[0011] ［１］ アルミニウムがAl_2O_3換算で５．０～２０．０質量%、硫黄がSO_3換算で１０．０～３０．０質量%含有され、フッ化物イオン濃度が１．０

～５００ｐｐｍである液体急結剤。

［２］　下記の条件で測定される^{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－１．０ｐｐｍ以上３．０ｐｐｍ以下の範囲にピークを有する上記［１］に記載の液体急結剤。

（条件）

観測核：^{27}ＡＩ

試料管回転数：１２Ｈｚ

測定温度：２５℃

パルス幅：５μｓｅｃ（４５°パルス）

待ち時間：５秒

外部標準：塩化アルミニウム水溶液

［３］　前記化学シフト－１．０ｐｐｍ以上３．０ｐｐｍ以下の範囲のピークの半値幅が１０．０ｐｐｍ以下である上記［１］又は［２］に記載の液体急結剤。

［４］　前記アルミニウムが、Al_2O_3換算で７．５～２０．０質量％含有される、上記［１］～［３］のいずれか１つに記載の液体急結剤。

［５］　前記硫黄が、SO_3換算で１７．０～２７．０質量％含有される、上記［１］～［４］のいずれか１つに記載の液体急結剤。

［６］　ｐＨが７以下である上記［１］～［５］のいずれか１つに記載の液体急結剤。

［７］　全アルカリ量R_2O（Ｒはアルカリ金属）が１．０質量％以下である上記［１］～［６］のいずれか１つに記載の液体急結剤。

［８］　上記［１］～［７］のいずれか１つに記載の液体急結剤とカルシウムアルミネートを主成分とした粉体急結剤とを併用してなる吹付けコンクリート。

発明の効果

[0012]　本発明によれば、優れた急結性及び貯蔵安定性を有するとともに、フッ素溶出を抑制する液体急結剤を提供することが出来る。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態（本実施形態）を詳細に説明するが、本発明は当該実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書における「％」は特に規定しない限り質量基準とする。

[0014] ［１．液体急結剤］

本実施形態に係る液体急結剤は、アルミニウムがAl_2O_3換算で５．０～２０．０％、硫黄がSO_3換算で１０．０～３０．０％含有され、フッ化物イオン濃度が１．０～５００ｐｐｍである。

[0015] 液体急結剤中のアルミニウムは、強度発現性及び貯蔵安定性の観点から、液体急結剤の質量を１００％とすると、Al_2O_3換算で５．０～２０．０％であり、６．０～２０．０％が好ましく、７．５～２０．０％がより好ましく、８．０～２０．０％がさらに好ましく、８．０～１５．０％がよりさらに好ましい。

[0016] 液体急結剤中の硫黄は、強度発現性及び貯蔵安定性の観点から、液体急結剤の質量を１００％とすると、SO_3換算で１０．０～３０．０％であり、１５．０～２９．０％が好ましく、１５．０～２７．０％がより好ましく、１７．０～２７．０％がさらに好ましく、１７．０～２０．５％がよりさらに好ましい。

[0017] 液体急結剤中のフッ化物イオン濃度は、硬化体からの溶出低減の観点から、１．０～５００ｐｐｍとし、１．０～４５０ｐｐｍが好ましく、１．０～３５０ｐｐｍがさらに好ましい。液体急結剤中のフッ化物イオン濃度が、５００ｐｐｍを超えると、フッ素溶出を抑制できないおそれがある。

[0018] 液体急結剤の^{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－１．０ｐｐｍ以上３．０ｐｐｍ以下の範囲にピークを有するものが好ましい。また、当該ピークの半値幅は、例えば、１０．０ｐｐｍ以下が好ましく、９．０ｐｐｍ以下がより好ましく、８．０ｐｐｍ以下がさらに好ましい。これにより、急結剤の貯蔵安定性を向上できる。なお、半値幅は、例えば、０．１ｐｐｍ以上でもよい。

[0019] ここで、液体急結剤の^{27}ＡＩ－ＮＭＲ測定は、市販の測定装置、例えば、日本電子製の超伝導核磁気共鳴装置（ＥＣＸ－４００）を用い、下記の条件で行うことができる。

（条件）

観測核：^{27}ＡＩ

試料管回転数：１２Ｈｚ

測定温度：２５℃

パルス幅：５μｓｅｃ（４５°パルス）

待ち時間：５秒

外部標準：塩化アルミニウム水溶液

[0020] 液体急結剤のｐＨは、７以下であることが好ましく、５以下であることがより好ましい。ｐＨが７以下であることで、環境負荷低減効果および人体への悪影響を抑制させることができる。また、ｐＨは２以上であることが好ましい。なお、液体急結剤のｐＨは、ｐＨメーターを用いて測定することができる。

[0021] 液体急結剤における全アルカリ量R_2O（Ｒはアルカリ金属）は、作業者の安全性の観点から、１．０％以下が好ましく、０．８％以下がより好ましく、０．５％以下がさらに好ましい。また、０％以上であってもよい。なお、液体急結剤中の全アルカリ量R_2Oは、原子吸光法により測定することができる。

[0022] 液体急結剤は、例えば、硫酸アルミニウム、各種ミョウバン、水酸化アルミニウム、硫酸等の原料を混合し、高熱で反応させることによって得ることが出来る。加熱温度としては、７０～１００℃が好ましく、８５～１００℃がより好ましく、８５～９５℃がさらに好ましい。反応時間としては、３０～１５０分が好ましく、６０～１５０分がより好ましく、９０～１２０分がさらに好ましい。

[0023] フッ化物イオンの供給源としては硫酸アルミニウム等の原料にも微量ながら含有されているが、天然又は合成の氷晶石、フッ化ナトリウム、及びフッ

化アルミニウム等の原料を液体中で意図的に混合することで強度の改善効果も認められる。良好な生産性の観点から、原料は硫酸と、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム又は各種ミョウバンと、天然又は合成の氷晶石を用いることが好ましい。氷晶石としては、不溶性析出物の発生を抑制する観点から、含有されるチオライト及びエルパソライトの量が氷晶石中５質量％以下のものが好ましい。

フッ素を含有することによって急結剤添加による急激な水和による偽凝結を緩和することができ、良好な施工性が得られる。一方、過剰量のフッ素を含有することによって水和に進行が妨げられ、急結性および強度発現性の低下や、硬化体からのフッ素の溶出も懸念される。なお、調製した液体急結剤中のフッ化物イオンの濃度は、市販の分析装置、例えば、Ｔｈｅｒｍｏ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ製のイオンクロマトグラフィー（ＩＣＳ２１００）によって測定することができる。分析に際しては、予めフッ化物イオンが検量線内となるように希釈することで、測定を実施することができる。

[0024] 本実施形態の液体急結剤の調製方法としては、例えば、水酸化アルミニウム、硫酸及び氷晶石を、アルミニウムがAl_2O_3換算で５．０～２０．０％、硫黄がSO_3換算で１０．０～３０．０％含有、フッ化物イオン濃度が１．０～５００ｐｐｍとなるように混合し、８５～９５℃で９０～１２０分加熱することで調製することができる。

ここで、液体急結剤の^{27}Al－ＮＭＲによって得られるスペクトルにおけるピークの位置及び半値幅は、アルミニウム分、硫黄分、及びフッ化物イオンの原料の比率に影響され、例えば、アルミニウム分の原料と硫黄分の原料の比率において、アルミニウム分の原料の比率を大きくすると、化学シフトが所望の範囲に入りやすく、硫黄分の原料の比率を大きくすると、半値幅が小さくなりやすい。

[0025] 液体急結剤は、既述の成分以外に、本発明の効果を阻害しない範囲で種々の添加剤を含有させることができるが、取扱い性の観点から、アルミン酸ソーダは含有しないことが好ましい。

[0026] ［２．吹付けコンクリート］

本実施形態に係る吹付けコンクリートは、本発明の液体急結剤とカルシウムアルミネートを主成分とした粉体急結剤とを併用することが好ましい。

[0027] 吹付けコンクリートは、実際的にはセメントを用いるが、当該吹付けコンクリートに用いるセメントとしては、普通、早強、超早強、低熱、及び中庸熱などの各種ポルトランドセメントや、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、石灰石粉末や高炉徐冷スラグ微粉末などを混合したフィラーセメント、並びに、都市ゴミ焼却灰や下水汚泥焼却灰を原料として製造された環境調和型セメント（エコセメント）を挙げることができる。

[0028] 吹付けコンクリートは、実際的には骨材を用いるが、当該骨材は特に限定されるものではなく、吸水率が低くて、骨材強度が高いものが好ましい。骨材の最大寸法は、吹付けできれば特に限定されるものではない。細骨材としては、川砂、山砂、海砂、石灰砂、及び珪砂などが使用可能であり、粗骨材としては、川砂利、山砂利、及び石灰砂利などが使用可能であり、砕砂、砕石も使用可能である。

[0029] ［３．粉体急結剤］

本実施形態に係る粉体急結剤はカルシウムアルミネートを主成分とした粉体急結剤であることが好ましい。カルシウムアルミネートを主成分として含有することで、良好な急結性と強度発現性を高めることができる。

ここで「カルシウムアルミネートを主成分として含有する」とは、粉体急結剤中の急結剤成分中、カルシウムアルミネートの含有量（質量基準）が最も多いことをいう。

[0030] 本実施形態の粉体急結剤におけるカルシウムアルミネートの含有量は、粉体急結剤中、３０％以上であり、３０～８０％であることが好ましく、４５～６０％であることがより好ましい。３０％以上であると良好な凝結性状が得られやすくなる。なお、８０％以下であると良好な長期強度発現性が得られやすくなる。

[0031] カルシウムアルミネート（以下、ＣＡともいう）は、ＣａＯとＡｌ$_2$Ｏ$_3$を主成分とし、水和活性を有する化合物の総称であり、ＣａＯ及び／又はＡｌ$_2$Ｏ$_3$の一部が、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化鉄、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、アルカリ金属硫酸塩、及びアルカリ土類金属硫酸塩等と置換した化合物、あるいは、ＣａＯとＡｌ$_2$Ｏ$_3$を主成分とするものにこれらが少量固溶した物質であり、ＣＡ類は結晶質、非晶質のいずれであってもよい。

[0032] 結晶質の具体例としては、ＣａＯをＣ、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$をＡ、Ｒ$_2$Ｏ（Ｎａ$_2$Ｏ、Ｋ$_2$Ｏ、Ｌｉ$_2$Ｏ）をＲとすると、Ｃ$_3$Ａやこれにアルカリ金属が固溶したＣ$_{14}$ＲＡ$_5$、ＣＡ、Ｃ$_{12}$Ａ$_7$やＣ$_{11}$Ａ$_7$・ＣａＦ$_2$、Ｃ$_4$Ａ・Ｆｅ$_2$Ｏ$_3$、及びＣ$_3$Ａ$_3$・ＣａＳＯ$_4$等が挙げられるが、急結性が良好であることから、非晶質のカルシウムアルミネートが好ましい。また、非晶質のカルシウムアルミネートの場合、ガラス化率は８０％以上であることが好ましい。

[0033] カルシウムアルミネートのＣａＯ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$モル比は特に限定はされないが、極初期及び長期の強度発現性を考慮すると、当該モル比は２．０～３．０が好ましく、２．２～２．８がより好ましい。モル比が２．０以上であると、極初期の凝結性状を良好にすることができ、３．０以下であると、良好な長期強度発現性が得られやすくなる。

[0034] カルシウムアルミネートのブレーン比表面積は、４０００～８０００ｃｍ^2／ｇであることが好ましく、５０００～７０００ｃｍ^2／ｇであることがより好ましい。４０００～８０００ｃｍ^2／ｇであることで、初期強度発現性が得られやすく、吹付け時のモルタル及び／又はコンクリートの取扱い性を良好にすることができる。

なお、ブレーン比表面積とは、ＪＩＳ　Ｒ　５２０１：２０１５「セメントの物理試験方法」に記載された比表面積試験に基づいて測定されたものである。

実施例

[0035] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発

明はその要旨を逸脱しない限り、下記の実施例に限定されるものではない。

[0036] ［実施例１～９］

＜液体急結剤の調製＞

硫黄分、アルミニウム分及びフッ素分を表１に示す量となるよう各種原料を調整、混合し、９０℃で２時間加熱することで液体急結剤を作製した。また、フッ化物イオンは水酸化アルミニウム及び硫酸にも微量ながら含有されているが、その最大値は１００ｐｐｍ程度であり、それ以上のフッ化物イオンを得るために氷晶石を意図的に混合した。

[0037] ＜使用材料＞

Al_2O_3源：水酸化アルミニウム、工業用品用

SO_3源：硫酸、工業用品用

フッ化物イオン源：氷晶石、工業用品用、フッ素分として５２～５４％含有

溶媒：純水

[0038] ＜^{27}Ａｌ－ＮＭＲ測定＞

調製した液体急結剤は日本電子製の超伝導核磁気共鳴装置（ＥＣＸ－４００）を用いて下記の条件で行い、ピークの化学シフト及び半値幅を測定した。結果を下記表１に示す。

[0039] ＜^{27}Ａｌ－ＮＭＲ測定条件＞

観測核：^{27}Ａｌ

試料管回転数：１２Ｈｚ

測定温度：２５℃

パルス幅：５μｓｅｃ（４５°パルス）

待ち時間：５秒

外部標準：塩化アルミニウム水溶液

[0040] ＜凝結試験・圧縮強度試験＞

普通ポルトランドセメント（ｐＨ１４、工業品）１００質量部と、調製した液体急結剤１０部と、水（上水道水）４０質量部とを混合し、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・圧縮強度試験を行った。試験は、ＪＩＳ　Ｒ　５２０１：２０１５「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ならびに各材齢における圧縮強度を計測した。結果を下記表２に示す。

[0041] ＜硬化体のフッ化物イオン溶出試験＞

圧縮強度試験の試験体作製方法と同様の方法で試験体を作製し、「コンクリートライブラリー１１１」に準拠し、溶出試験を実施した。作製した試験体は純水に浸漬し、２４時間後に試験体を取り出し、浸漬水をイオンクロマトグラフィーにてフッ化物イオンの定量分析を実施した。結果を下記表２に示す。

[0042] ＜貯蔵試験＞

液体急結剤の貯蔵安定性を評価するために貯蔵試験を実施した。貯蔵性が低下すると特に低温環境において液体急結剤中に析出物が生成する。液体急結剤を１０℃環境１か月間静置し、その析出物をろ紙にて抽出し、液体急結剤１００ｇ当たりの析出物量を算出した。結果を下記表２に示す。

[0043] ［比較例１～６］

実施例１～９と同様にして、液体急結剤を作製し、各試験により評価した。結果を表１及び２に示す。

[0044]

[表1]

実験No.	pH	R_2O (%)	Al_2O_3 (質量%)	SO_3 (質量%)	F^- (ppm)	^{27}Al-NMR		区分
						ピーク (ppm)	半値幅 (ppm)	
1-1	2.3	0.10	8.3	19.1	5.0	1.1	0.6	実施例1
1-2	2.4	0.10	10.5	20.1	10.0	3.0	5.0	実施例2
1-3	2.4	0.05	15.0	22.4	110.0	2.0	4.0	実施例3
1-4	2.3	0.15	20.0	28.8	212.0	2.5	4.4	実施例4
1-5	2.5	0.10	8.3	22.1	420.0	1.9	3.0	実施例5
1-6	2.1	0.12	14.0	20.1	325.0	1.5	1.9	実施例6
1-7	2.2	0.15	10.0	21.3	212.0	-2.0	5.0	実施例7
1-8	2.1	0.12	8.4	23.0	382.0	4.0	7.0	実施例8
1-9	2.1	0.13	20.0	26.0	104.0	1.0	11.0	実施例9
1-10	2.2	0.15	4.2	10.3	110.0	-1.5	5.0	比較例1
1-11	2.4	0.10	21.0	28.0	249.0	4.0	9.0	比較例2
1-12	2.7	0.15	13.5	7.5	117.0	2.0	12.0	比較例3
1-13	2.6	0.10	16.5	31.1	421.0	1.0	21.0	比較例4
1-14	2.8	0.20	13.5	21.9	520.0	-2.0	15.0	比較例5
1-15	2.8	0.25	8.3	16.5	611.0	5.0	12.0	比較例6

[0045]

[表2]

実験No.	Al_2O_3 (質量%)	SO_3 (質量%)	F^- (ppm)	凝結試験		圧縮強度 (N/mm^2)			溶出試験 (ppm)	貯蔵試験 (g)	区分
				始発 (分)	終結 (分)	3時間	1日	28日			
1-1	8.3	19.1	5.0	1.0	8.0	1.5	20.1	52.1	0.11	0.1	実施例1
1-2	10.5	20.1	10.0	0.8	7.5	1.6	21.8	53.1	0.18	0.1	実施例2
1-3	15.0	22.4	110.0	0.8	7.0	1.4	20.4	52.4	0.15	0.3	実施例3
1-4	20.0	28.8	212.0	0.9	9.0	1.7	21.3	51.1	0.17	0.2	実施例4
1-5	8.3	22.1	420.0	1.0	8.5	1.4	20.2	52.0	0.21	0.5	実施例5
1-6	14.0	20.1	325.0	0.8	9.0	1.6	21.1	52.3	0.18	0.3	実施例6
1-7	10.0	21.3	212.0	1.0	9.0	1.5	20.1	52.4	0.20	2.1	実施例7
1-8	8.4	23.0	382.0	1.2	8.0	1.4	21.3	51.3	0.31	2.5	実施例8
1-9	20.0	26.0	104.0	2.1	8.5	1.4	20.5	52.0	0.20	4.3	実施例9
1-10	4.2	10.3	110.0	3.4	12.0	0.8	18.4	48.7	0.62	9.8	比較例1
1-11	21.0	28.0	249.0	2.8	10.0	0.9	18.9	47.8	0.74	9.0	比較例2
1-12	13.5	7.5	117.0	3.5	11.0	0.7	19.8	49.8	0.81	9.3	比較例3
1-13	16.5	31.1	421.0	2.8	11.0	1.0	18.9	46.5	0.71	10.2	比較例4
1-14	13.5	21.9	520.0	2.2	9.0	1.3	20.1	51.1	1.50	10.1	比較例5
1-15	8.3	16.5	611.0	2.3	10.0	1.4	20.0	50.5	2.00	12.5	比較例6

[0046] ＜吹付けコンクリートの調製＞

セメント４００ｋｇ、水２００ｋｇ、細骨材１１００ｋｇ、粗骨材（新潟県姫川水系６号砕石、密度２．６７ｇ／ｃｍ^3）７１６ｋｇのコンクリートを調製した。このコンクリート中のセメント１００質量部に対して、液体急結剤及び粉体急結剤を表３に示す配合で混合し、吹付けコンクリートを調製した。液体急結剤としては、実施例１～５の液体急結剤を使用し、粉体急結剤としては、表３に記載のカルシウムアルミネート粉末を使用した。

また、得られた吹付けコンクリートを用いて、圧縮強度試験を行った。試験結果を表３に示す。

初期強度：ＪＳＣＥ－Ｇ　５６１－２０１０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

長期強度：ＪＳＣＥ－Ｆ　５６１－２０１３に準じて型枠に吹付け、ＪＩＳ　Ａ　１１０７：２０１２に準じて材齢２８日時点でコアを採取して、圧縮強度を測定した。

[0047] [表3]

実験No.	液体急結剤		粉体急結剤			圧縮強度（N/mm^2）				備考
	使用剤	配合（質量部）	配合（質量部）	CaO/Al_2O_3	ブレーン比表面積（cm^2/g）	10分	3時間	1日	28日	
2-1	実施例1	7	5	2.3	5500	2.1	2.4	10.1	28.1	実施例
2-2	実施例2	7	5	2.2	5700	2.0	2.3	10.0	28.0	実施例
2-3	実施例3	7	5	2.4	6000	2.2	2.2	10.3	27.5	実施例
2-4	実施例4	7	5	2.1	6100	2.0	2.4	10.1	27.2	実施例
2-5	実施例5	7	5	2.2	6200	2.1	2.2	10.4	28.0	実施例
2-6	実施例5	7	5	1.9	5900	1.4	1.8	9.6	22.1	参考例
2-7	実施例5	7	5	3.1	6000	2.7	2.8	8.1	20.1	参考例

産業上の利用可能性

[0048] 本発明の液体急結剤は、例えば、道路、鉄道、及び導水路等のトンネルや、法面等において露出した地山面へ吹付けるセメントコンクリート等に対して好適に使用できる。

請求の範囲

[請求項1] アルミニウムがAl_2O_3換算で５．０～２０．０質量%、硫黄がSO_3換算で１０．０～３０．０質量%含有され、フッ化物イオン濃度が１．０～５００ｐｐｍである液体急結剤。

[請求項2] 下記の条件で測定される^{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－１．０ｐｐｍ以上３．０ｐｐｍ以下の範囲にピークを有する請求項１に記載の液体急結剤。

（条件）

観測核：^{27}Al

試料管回転数：１２Ｈｚ

測定温度：２５℃

パルス幅：５μｓｅｃ（４５°パルス）

待ち時間：５秒

外部標準：塩化アルミニウム水溶液

[請求項3] 前記化学シフト－１．０ｐｐｍ以上３．０ｐｐｍ以下の範囲のピークの半値幅が１０．０ｐｐｍ以下である請求項１又は２に記載の液体急結剤。

[請求項4] 前記アルミニウムが、Al_2O_3換算で７．５～２０．０質量%含有される請求項１～３のいずれか一項に記載の液体急結剤。

[請求項5] 前記硫黄が、SO_3換算で１７．０～２７．０質量%含有される請求項１～４のいずれか一項に記載の液体急結剤。

[請求項6] ｐＨが７以下である請求項１～５のいずれか一項に記載の液体急結剤。

[請求項7] 全アルカリ量R_2O（Ｒはアルカリ金属）が１．０質量%以下である請求項１～６のいずれか一項に記載の液体急結剤。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の液体急結剤とカルシウムアルミネートを主成分とした粉体急結剤とを併用してなる吹付けコンクリート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/000149

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
FI: C04B22/14 A; C04B28/02; C04B22/08 Z; C04B22/12

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

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	JP 2002-47048 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 12 February 2002 (2002-02-12) paragraphs [0018]-[0021]	1-3, 6-7
Y		8
A		4-5
Y	JP 6989719 B1 (DENKA CO., LTD.) 06 December 2021 (2021-12-06) paragraph [0016]	8
A	JP 2021-143090 A (DENKA CO., LTD.) 24 September 2021 (2021-09-24) entire text	1-8
A	JP 2018-30731 A (DENKA CO., LTD.) 01 March 2018 (2018-03-01) entire text	1-8
A	JP 2005-60201 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 10 March 2005 (2005-03-10) entire text	1-8
A	WO 2005/019131 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 03 March 2005 (2005-03-03) entire text	1-8

☑ 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
15 February 2023	**28 February 2023**
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/JP2023/000149

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-37688 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 24 February 2011 (2011-02-24) entire text	1-8
A	CN 112608065 A (KEZHIJIE NEW MAT GROUP GUIZHOU CO., LTD.) 06 April 2021 (2021-04-06) entire text, all drawings	1-8
P, X	JP 2022-72727 A (DENKA CO., LTD.) 17 May 2022 (2022-05-17) paragraphs [0061], [0062]	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/000149

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2002-47048 A	12 February 2002	(Family: none)	
JP 6989719 B1	06 December 2021	WO 2022/185659 A1 JP 2022-133746 A	
JP 2021-143090 A	24 September 2021	JP 6785389 B1	
JP 2018-30731 A	01 March 2018	(Family: none)	
JP 2005-60201 A	10 March 2005	(Family: none)	
WO 2005/019131 A1	03 March 2005	US 2007/0054059 A1 entire document EP 1657226 A1 KR 10-2006-0037229 A CN 1701045 A	
JP 2011-37688 A	24 February 2011	(Family: none)	
CN 112608065 A	06 April 2021	(Family: none)	
JP 2022-72727 A	17 May 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/000149

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
FI: C04B22/14 A; C04B28/02; C04B22/08 Z; C04B22/12

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

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
X	JP 2002-47048 A (電気化学工業株式会社) 12.02.2002 (2002-02-12) 段落[0018]-[0021]	1-3,6-7
Y		8
A		4-5
Y	JP 6989719 B1 (デンカ株式会社) 06.12.2021 (2021-12-06) 段落[0016]	8
A	JP 2021-143090 A (デンカ株式会社) 24.09.2021 (2021-09-24) 全文	1-8
A	JP 2018-30731 A (デンカ株式会社) 01.03.2018 (2018-03-01) 全文	1-8
A	JP 2005-60201 A (電気化学工業株式会社) 10.03.2005 (2005-03-10) 全文	1-8
A	WO 2005/019131 A1 (電気化学工業株式会社) 03.03.2005 (2005-03-03) 全文	1-8

☑ 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
15.02.2023	28.02.2023

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）
田中　永一 4T 9539

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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 2011-37688 A (電気化学工業株式会社) 24.02.2011 (2011-02-24) 全文	1-8
A	CN 112608065 A (KEZHIJIE NEW MAT GROUP GUIZHOU CO LTD) 06.04.2021 (2021-04-06) 全文,全図	1-8
P, X	JP 2022-72727 A (デンカ株式会社) 17.05.2022 (2022-05-17) 段落[0061]-[0062]	1-7

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/JP2023/000149

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2002-47048 A	12.02.2002	（ファミリーなし）	
JP 6989719 B1	06.12.2021	WO 2022/185659 A1 JP 2022-133746 A	
JP 2021-143090 A	24.09.2021	JP 6785389 B1	
JP 2018-30731 A	01.03.2018	（ファミリーなし）	
JP 2005-60201 A	10.03.2005	（ファミリーなし）	
WO 2005/019131 A1	03.03.2005	US 2007/0054059 A1 whole document EP 1657226 A1 KR 10-2006-0037229 A CN 1701045 A	
JP 2011-37688 A	24.02.2011	（ファミリーなし）	
CN 112608065 A	06.04.2021	（ファミリーなし）	
JP 2022-72727 A	17.05.2022	（ファミリーなし）	