

(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
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/148549 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 28/02 (2006.01) C04B 24/22 (2006.01)
C04B 24/02 (2006.01) C04B 24/26 (2006.01)
C04B 24/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057521
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 19 日(19.03.2014)
- (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 2013-059899 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 秋野雄亮 (AKINO Yusuke); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 長澤浩司 (NAGASAWA Koji); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 佐川桂一郎 (SAGAWA Keiichiro); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 古谷聡 (FURUYA Satoshi); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町 2 - 1 7 - 8、6 F 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, 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 is a hydraulic composition which contains glycerin, hydroxymethane sulfonic acid or a salt thereof, a dispersing agent, a hydraulic powder, an aggregate and water, and in which the content of glycerin is 0.040-0.280 parts by mass relative to 100 parts by mass of the hydraulic powder and the content of the hydroxymethane sulfonic acid or a salt thereof is 0.010-0.420 parts by mass relative to 100 parts by mass of the hydraulic powder.

(57) 要約: 本発明は、グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有し、グリセリンの含有量が水硬性粉体 100 質量部に対し 0.040 質量部以上、0.280 質量部以下であり、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の含有量が水硬性粉体 100 質量部に対し 0.010 質量部以上、0.420 質量部以下である、水硬性組成物である。



WO 2014/148549 A1

明 細 書

発明の名称：水硬性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、水硬性組成物、水硬性組成物用添加剤組成物、及び水硬性組成物の硬化体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] コンクリートは、セメント等の水硬性粉体と水とを混練した後、1日程度である程度の強度を発現することが要求される場合がある。例えば、コンクリート二次製品は、セメント、骨材、水、及び分散剤等の材料を混練し、様々な型枠に打設し、養生工程、すなわち、硬化工程を経て製品化される。型枠は同じものを何度も使用するので、初期材齢に高い強度を発現することは、生産性、即ち型枠の回転率の向上の観点から重要である。そのために、（１）セメントとして早強セメントを使用する、（２）混和剤として各種ポリカルボン酸系化合物を使用してセメント組成物中の水量を減少させる、（３）養生方法として蒸気養生を行う、などの対策が講じられている。

[0003] コンクリート製品の製造では、接水、すなわち、水硬性粉体と水が最初に接触した時点から脱型するまで、現在一般的に16～24時間程度で行われており、脱型の際の硬化強度を確保するために、蒸気等による加熱養生が行われている。一方、今日では、環境に対する意識の向上から、養生工程のエネルギーの削減が望まれる。加熱養生に伴うエネルギーの削減、すなわち加熱養生の温度や時間の低減、さらには加熱養生を行わない方法が切望されている。

[0004] 特開2011-162400号公報には、加熱養生のエネルギーを削減しても初期強度の高い硬化体を得ることを目的として、グリセリンと、アルカリ金属硫酸塩及びアルカリ金属チオ硫酸塩から選ばれる1種以上の無機塩Aと、ナフタレン系分散剤と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有し、特定のグリセリンと無機塩Aのモル比を有する水硬性組成物が提案されている。

[0005] また、特開昭61-117142号公報には、アルデヒドおよび亜硫酸水

素塩またはアルデヒドと亜硫酸水素塩との付加化合物ならびに水溶性チオシアン酸塩を含むセメント組成物が硬化後の強度を増加させることを開示している。

発明の要約

[0006] 本発明は、グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有し、グリセリンの含有量が水硬性粉体 100 質量部に対し 0.040 質量部以上、0.280 質量部以下であり、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の含有量が水硬性粉体 100 質量部に対し 0.010 質量部以上、0.420 質量部以下である、水硬性組成物に関する。

[0007] また、本発明は、グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤を含有し、グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸の質量比が、10／90 以上、97／3 以下である、水硬性組成物用添加剤組成物に関する。

[0008] また、本発明は、水硬性粉体に、骨材と、水と、水硬性粉体 100 質量部に対し 0.040 質量部以上、0.280 質量部以下のグリセリンと、水硬性粉体 100 質量部に対し 0.010 質量部以上、0.420 質量部以下のヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤とを添加し、水硬性組成物を調製する工程と、得られた水硬性組成物を型枠に充填し硬化させる工程と、硬化した水硬性組成物を型枠から脱型して水硬性組成物の硬化体を得る工程とを有する水硬性組成物の硬化体の製造方法に関する。

発明の詳細な説明

[0009] 本発明は、硬化体が必要な強度に到達するまでの時間を短縮することができる水硬性組成物を提供することである。例えば、熱を加える養生をすることなしに、硬化体が必要な強度に到達するまでの時間を短縮することができる水硬性組成物を提供する。

[0010] 本発明の水硬性組成物は、硬化体が必要な強度に到達するまでの時間を短縮することができる。

[0011] 本発明の水硬性組成物は、グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有し、特定量のグリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩を含有することに特徴を有し、硬化体が必要な強度に到達するまでの時間を短縮することができるという効果を奏するものである。

[0012] このような効果を発現する理由は定かではないが、以下のように考えられる。

水硬性組成物の初期硬化において、水硬性粉体中のエーライト、alite、すなわち C_3S は水和により結晶化することにより強度が発現する。また、カルシウムアルミノフェライト、calcium-aluminoferriite、すなわち、 C_4AF は水硬性粉体に含まれている石膏とともに水和し結晶性のエトリンガイト、Etringiteを生成して、強度が発現する。さらに系中のカルシウムが消費されるとエトリンガイトがモノサルフェート、monosulphateとなって、さらに強度が発現する。

ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩は C_3S の水和を促進することにより、強度を向上すると考えられる。一方、グリセリンは C_4AF がエトリンガイトになることを促進すると考えられる。

本発明のように特定量のグリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩を水硬性組成物の調製の際に併用すると、グリセリンにより生成が促進されたエトリンガイトを、更にヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩がモノサルフェートになることを促進すると考えられる。その結果、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩のそれぞれの強度向上効果が相乗的に発現し強度向上が加速され、硬化体が必要な硬度に到達するまでの時間を短縮することができると考えられる。

[0013] <水硬性組成物>

本発明の水硬性組成物は、グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有する。

[0014] グリセリンは、市販品を用いることができる。グリセリンとしては、市販

品の精製グリセリン、例えば、ヤシ由来の油脂のエステル交換で得られたグリセリンを用いることができる。水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、精製グリセリンが好ましい。

[0015] 本発明の水硬性組成物中、グリセリンの含有量は、水硬性粉体 100 質量部に対し、0.040 質量部以上、0.280 質量部以下であり、水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、好ましくは 0.050 質量部以上、より好ましくは 0.100 質量部以上であり、そして、好ましくは 0.250 質量部以下、より好ましくは 0.230 質量部以下、更に好ましくは 0.200 質量部以下である。

[0016] ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩は、市販品を用いることができる。塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩が挙げられ、水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、アルカリ金属塩が好ましい。アルカリ金属塩としてはナトリウム塩及びカリウム塩が挙げられ、アルカリ土類金属塩としてはカルシウム塩が挙げられる。

[0017] 本発明の水硬性組成物中、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の含有量は、水硬性粉体 100 質量部に対し、0.010 質量部以上、0.420 質量部以下であり、水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、好ましくは 0.030 質量部以上、より好ましくは 0.050 質量部以上であり、そして、好ましくは 0.410 質量部以下、より好ましくは 0.200 質量部以下、更に好ましくは 0.100 質量部以下である。

[0018] 本発明の水硬性組成物中、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計の含有量は、水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、水硬性粉体 100 質量部に対し、好ましくは 0.050 質量部以上、より好ましくは 0.100 質量部以上、更に好ましくは 0.130 質量部以上、より更に好ましくは 0.180 質量部以上、より更に好ましくは 0.230 質量部以上、そして、好ましくは 0.650 質

量部以下、より好ましくは0.500質量部以下、更に好ましくは0.400質量部以下、より更に好ましくは0.330質量部以下、より更に好ましくは0.280質量部以下である。

[0019] 本発明の水硬性組成物において、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の質量比は、水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩で、好ましくは10／90以上、より好ましくは30／70以上、更に好ましくは60／40以上、より更に好ましくは65／35以上であり、そして、好ましくは97／3以下、より好ましくは95.5／4.5以下、更に好ましくは90／10以下、より更に好ましくは85／15以下である。

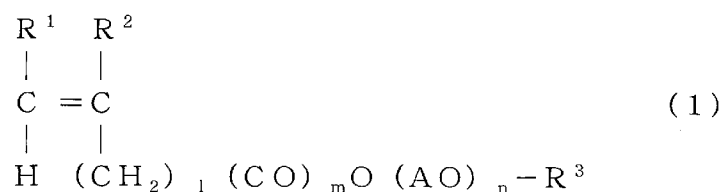
[0020] 分散剤は、ナフタレン系重合体、メラミン系重合体、フェノール系重合体、リグニン系重合体、ポリカルボン酸系共重合体等が挙げられる。水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、ナフタレン系重合体及びポリカルボン酸系共重合体から選ばれる分散剤が好ましく、ナフタレン系重合体がより好ましい。分散剤は、水硬性粉体用分散剤である。

[0021] ナフタレン系重合体としては、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物及びその塩、例えば花王株式会社製マイテイ150を用いることができる。メラミン系重合体としてはメラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物及びその塩、例えば花王株式会社製マイテイ150-V2を用いることができる。フェノール系重合体としては、フェノールスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物及びその塩、例えば、特開昭49-104919号公報に記載の化合物等を用いることができる。リグニン系重合体としてはリグニンスルホン酸及びその塩、例えば、ボレガード社製ウルトラジンNA、Borregaard社製Ultrazine NA、日本製紙ケミカル株式会社製サンエクス、SAN X、バニレックス、VANILLEX、パールレックス、PEARLLEX等を用いることができる。

[0022] ポリカルボン酸系共重合体としては、ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステルと（メタ）アクリル酸等のカルボン酸との共重合体及びその塩、例えば特開平 8-12397 号公報に記載の化合物等を用いることができる。ポリカルボン酸系共重合体としては、ポリアルキレングリコールを有する不飽和アルコールと（メタ）アクリル酸等のカルボン酸との共重合体及びその塩を用いることができる。ポリカルボン酸系共重合体としては、ポリアルキレングリコールを有する不飽和アルコールとマレイン酸等のジカルボン酸との共重合体及びその塩等を用いることができる。ここで、（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれるカルボン酸の意味である。

[0023] ポリカルボン酸系共重合体としては、下記の一般式（１）で表される単量体（１）と下記の一般式（２）で表される単量体（２）とを重合して得られる共重合体を用いることができる。下記の一般式（１）で表される単量体（１）と下記の一般式（２）で表される単量体（２）とを重合して得られる共重合体を、以下、ポリカルボン酸系共重合体（１）という。

[0024] [化1]



[0025] [式中、

R^1 、 R^2 ：水素原子、又はメチル基

l ：0 以上 2 以下の数

m ：0 又は 1 の数

AO ：炭素数 2 以上 4 以下のアルキレンオキシ基

n ： AO の平均付加モル数であり、5 以上 150 以下の数

R^3 ：水素原子、又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基

を表す。]

[0026] [化2]



[0027] [式中、

R^4 、 R^5 、 R^6 ：水素原子、メチル基、又は $(CH_2)_{m1}COOM^2$

M^1 、 M^2 ：水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（1／2原子）、アンモニウム、アルキルアンモニウム、又は置換アルキルアンモニウム

$m1$ ：0以上2以下の数

を表す。なお、 $(CH_2)_{m1}COOM^2$ は $COOM^1$ と無水物を形成していてもよい。]

[0028] 一般式（1）中、 AO は、水硬性組成物の流動性の観点から、好ましくは炭素数2又は3、より好ましくは炭素数2のアルキレンオキシ基、すなわち、オキシエチレン基である。

[0029] n は、水硬性組成物の24時間後の強度向上の観点から、好ましくは9以上、更に20以上、より更に50以上、より更に70以上の数である。 n は、水硬性組成物の初期流動性の観点から、好ましくは150以下、更に130以下の数である。

[0030] m が0の場合は、 l は好ましくは1又は2である。 m が1の場合は、 l は好ましくは0である。共重合体の重合時の重合性の観点から、 m は1が好ましい。 m が0の場合は、単量体の製造の容易性の観点から R^3 は水素原子が好ましい。 m が1の場合は、単量体の製造の容易性の観点から R^3 は炭素数1以上4以下のアルキル基が好ましく、さらに水溶性の観点からメチル基がより好ましい。

[0031] 単量体（1）として、例えば、ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル及びアルケニルアルコールにアルキレンオキシドが付加したエーテル等を用いることができる。単量体（1）は、共重合体の重合時

の重合性の観点から、ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステルが好ましい。

[0032] ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステルとして、片末端封鎖されたアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル等を用いることができる。具体的には、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート及びエトキシポリエチレングリコールメタクリレート等の１種以上を用いることができる。

[0033] また、アルケニルアルコールにアルキレンオキシドが付加したエーテルとして、アリルアルコールのエチレンオキサイド付加物等を用いることができる。具体的には、メタリルアルコールのエチレンオキサイド付加物及び３－メチルー３－ブテンー１－オールのエチレンオキサイド付加物等を用いることができる。

[0034] 単量体（２）としては、アクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、マレイン酸又はその塩、無水マレイン酸等から選ばれる１種以上を用いることができる。単量体（２）は、単量体（１）の m が１の場合は、共重合体の重合時の重合性の観点から、メタクリル酸又はその塩が好ましく、単量体（１）の m が０の場合は、共重合体の重合時の重合性の観点から、マレイン酸又はその塩、無水マレイン酸が好ましい。

[0035] 本発明の水硬性組成物中、分散剤の含有量は、水硬性組成物の流動性の向上と硬化遅延を抑制する観点から、水硬性粉体１００質量部に対して、０．００５質量部以上が好ましく、０．０５質量部以上がより好ましく、０．１質量部以上が更に好ましく、そして、２．５質量部以下が好ましく、１．０質量部以下がより好ましく、０．８質量部以下が更に好ましい。

[0036] 水硬性粉体は、水と混合することで硬化する粉体であり、例えば、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、耐硫酸塩ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント、白色ポルトランドセメント、エコセメント（例えばＪＩＳ Ｒ５２１４等）が挙げ

られる。これらの中でも、水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、普通ポルトランドセメント、耐硫酸性ポルトランドセメント及び白色ポルトランドセメントから選ばれるセメントが好ましく、普通ポルトランドセメントがより好ましい。

[0037] また、水硬性粉体には、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等が含まれてよく、また、非水硬性の石灰石微粉末等が含まれていてよい。セメントと混合されたシリカヒュームセメントや高炉セメントを用いてもよい。

[0038] 骨材は、細骨材や粗骨材等が挙げられ、細骨材は山砂、陸砂、川砂、砕砂が好ましく、粗骨材は山砂利、陸砂利、川砂利、砕石が好ましい。用途によっては、軽量骨材を使用してもよい。なお、骨材の用語は、「コンクリート総覧」（１９９８年６月１０日、技術書院発行）による。

[0039] 骨材は、コンクリートやモルタルなどの調製に用いられる通常の範囲で用いることができる。水硬性組成物がコンクリートの場合、粗骨材の使用量は、水硬性組成物の強度の発現とセメント等の水硬性粉体の使用量を低減し、型枠等への充填性を向上する観点から、嵩容積５０％以上が好ましく、５５％以上がより好ましく、６０％以上が更に好ましく、そして、１００％以下が好ましく、９０％以下がより好ましく、８０％以下が更に好ましい。また、水硬性組成物がコンクリートの場合、細骨材の使用量は、型枠等への充填性を向上する観点から、５００ｋｇ／ｍ³以上が好ましく、６００ｋｇ／ｍ³以上がより好ましく、７００ｋｇ／ｍ³以上が更に好ましく、そして、１０００ｋｇ／ｍ³以下が好ましく、９００ｋｇ／ｍ³以下がより好ましい。水硬性組成物がモルタルの場合、細骨材の使用量は、８００ｋｇ／ｍ³以上が好ましく、９００ｋｇ／ｍ³以上がより好ましく、１０００ｋｇ／ｍ³以上が更に好ましく、そして、２０００ｋｇ／ｍ³以下が好ましく、１８００ｋｇ／ｍ³以下がより好ましく、１７００ｋｇ／ｍ³以下が更に好ましい。

[0040] 水硬性組成物中の水の含有量は、水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、水硬性粉体１００質量部に対し、好ま

しくは65質量部以下、より好ましくは60質量部以下、55質量部以下であり、そして、水硬性組成物の混練のしやすさ、打設時の型枠への充填性の向上等の作業性を向上する観点から、好ましくは20質量部以上、より好ましくは25質量部以上、更に好ましくは30質量部以上である。

[0041] 水硬性組成物は、グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤と、水硬性粉体と、骨材と、水とを混合することにより調製することができる。詳細な調製方法については、後述の硬化体の製造方法で説明する。

[0042] 水硬性組成物は、本発明の効果に影響ない範囲で、更にその他の成分を含有することもできる。例えば、AE剤、遅延剤、起泡剤、増粘剤、発泡剤、防水剤、流動化剤、消泡剤等が挙げられる。

[0043] 本発明の水硬性組成物は、コンクリート、モルタルであってよい。本発明の水硬性組成物は、セルフレベリング用、耐火物用、プラスター用、軽量コンクリート用、重量コンクリート用、AE用、補修用、プレパックド用、pre packed用、トレーミー用、tremie用、地盤改良用、グラウト用、grout用、寒中用等の何れの分野においても有用である。水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮でき、早期に型枠から脱型が可能になる観点から、コンクリート振動製品や遠心成形品等のコンクリート製品に用いることが好ましい。

[0044] <水硬性組成物用添加剤組成物>

本発明の水硬性組成物用添加剤組成物は、グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤を含有し、グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸の質量比が、10／90～97／3である。グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と分散剤の詳細は、それぞれ前述の水硬性組成物と同様である。本発明の水硬性組成物用添加剤組成物は、本発明の水硬性組成物に好適に用いられる。

[0045] 水硬性組成物用添加剤組成物は、水を含有する液体組成物、例えば水溶液であってよい。水溶液等の水を含有する液体組成物とする場合、水硬性組成

物用添加剤組成物中のグリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と分散剤の合計の含有量は、水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上であり、そして、水硬性組成物用添加剤組成物の保存安定性の観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。水を含む液体組成物である場合、水硬性組成物用添加剤組成物中の水の含有量は、水硬性組成物用添加剤組成物の保存安定性の観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上であり、そして、水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。

[0046] 水硬性組成物用添加剤組成物には、本発明の効果に影響ない範囲で、他の成分を含むこともできる。

[0047] 水硬性組成物用添加剤組成物は、所定量のグリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤を混合することにより調製することができる。水を含む液体組成物とする場合は、更に水を混合することにより調製することができる。

[0048] 水硬性組成物用添加剤組成物は、水硬性粉体100質量部に対し、水硬性組成物の硬化体が必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.10質量部以上、更に好ましくは0.13質量部以上、より更に好ましくは0.18質量部以上、より更に好ましくは0.23質量部以上、そして、好ましくは0.50質量部以下、より好ましくは0.40質量部以下、更に好ましくは0.33質量部以下、より更に好ましくは0.28質量部以下、添加して用いる。

[0049] グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤を含む水硬性組成物用添加剤組成物は、水硬性組成物硬化体の強度を向上するために使用される。

[0050] <水硬性組成物の硬化体の製造方法>

本発明の水硬性組成物の硬化体の製造方法は、水硬性粉体に、骨材と、水と、水硬性粉体 100 質量部に対し 0.040 質量部以上、0.280 質量部以下のグリセリンと、水硬性粉体 100 質量部に対し 0.010 質量部以上、0.420 質量部以下のヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩を添加し、水硬性組成物を調製する工程と、得られた水硬性組成物を型枠に充填し硬化させる工程と、硬化した水硬性組成物を型枠から脱型して水硬性組成物の硬化体を得る工程とを有する。なお、本発明により、水硬性粉体に、骨材と、水と、水硬性粉体 100 質量部に対し 0.040 質量部以上、0.280 質量部以下のグリセリンと、水硬性粉体 100 質量部に対し 0.010 質量部以上、0.420 質量部以下のヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤とを添加し、水硬性組成物を調製する工程を有する、水硬性組成物の製造方法もまた提供される。

[0051] 水硬性組成物を調製する工程では、水硬性粉体に、骨材と、水と、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤とを添加し混合することにより、水硬性組成物が得られる。安定した物性を有する水硬性組成物を得る観点から、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩とを予め混合した添加剤や、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤とを含有する前記水硬性組成物用添加剤組成物を用いることが好ましい。

[0052] グリセリン、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩、分散剤、水硬性粉体、骨材及び水を円滑に混合する観点から、グリセリン、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と水と分散剤とを予め混合し、水硬性粉体と骨材に混合することが好ましい。また、水硬性粉体と骨材とを予め混合することが好ましい。水硬性粉体、骨材及び水との混合は、モルタルミキサー、強制二軸ミキサー等のミキサーを用いて行うことができる。水に、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と分散剤を添加した混合物を用いることが好ましい。また、好ましくは 1 分間以上、より好ましくは 2 分間以上、そして、好ましくは 5 分間以下、より好ましくは 3 分間以下混合する。

水硬性組成物の調製にあたっては、水硬性組成物で説明した材料や薬剤及びそれらの量を用いることができる。

[0053] 水硬性組成物を型枠に充填し硬化させる工程では、調製後の未硬化の水硬性組成物を型枠に充填し養生を行い硬化させる。型枠として、建築物の型枠、コンクリート製品用の型枠等が挙げられる。型枠への充填方法として、ミキサーから直接投入する方法、水硬性組成物をポンプで圧送して型枠に導入する方法等が挙げられる。型枠に充填する際及び充填後には、充填性を向上させる観点から、振動や遠心力を付加しても良い。

[0054] 本発明の水硬性組成物の硬化体の製造方法では、水硬性組成物の養生の際、硬化を促進するために蒸気加熱等の追加的なエネルギーを必要とせず、加熱養生をしないでコンクリート製品等の水硬性組成物の硬化体を製造することが可能となる。ここで、加熱養生は、50℃以上100℃以下の温度で水硬性組成物を保持して行うものとすることができ、本発明では、この条件での加熱養生を行わずに実施でき、追加的なエネルギーを削減する観点から、蒸気養生を含まないことが好ましい。本発明では、型枠に充填した水硬性組成物の養生温度は、0℃以上が好ましく、10℃以上が好ましく、そして、50℃未満が好ましく、40℃以下がより好ましく、30℃以下が更に好ましい。養生として室温での気中養生などを行うことができる。

[0055] オートクレーブ養生、蒸気等の加熱養生をする場合でも、エネルギーを削減する観点から、加熱養生の時間は短いことが好ましく、具体的な養生条件として、水硬性組成物が養生温度50℃以上100℃以下に保持される時間が1時間以下で行うことが好ましく、0.5時間以下で行うことがより好ましい。また、この加熱養生の時間は0時間以上であるが、0時間であってもよい。つまり前記温度条件の加熱養生を行わなくても良い。すなわち、本発明は、型枠に充填した水硬性組成物の養生を、養生温度50℃以上100℃以下に保持される時間が0時間以上1時間以下である養生条件で行うことができる。

[0056] 硬化した水硬性組成物を型枠から脱型して水硬性組成物の硬化体を得る工

程では、型枠から脱型して水硬性組成物の硬化体を得る。得られた硬化体は、水硬性組成物で述べた用途に用いることができる。

[0057] 本発明では、水硬性組成物の調製で水硬性粉体に水を接触させてから脱型するまでの時間は、脱型に必要な強度を得る観点と製造サイクルを向上する観点から、4時間以上48時間以下が好ましい。本発明の水硬性組成物の硬化体の製造方法は、水硬性組成物の硬化が促進されるため、水硬性組成物の調製から脱型するまでの時間を短縮することも可能である。

[0058] 本明細書において、水硬性組成物の項で説明した事項は、本発明の硬化体の製造方法にも適用することができる。その場合、水硬性組成物の項におけるグリセリン、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩、分散剤、水のそれぞれの「含有量」は「配合量」ないし「添加量」と読み替えることができる。

[0059] 本発明の態様を以下に例示する。

<1> グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有し、グリセリンの含有量が水硬性粉体100質量部に対し0.040質量部以上、0.280質量部以下であり、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の含有量が水硬性粉体100質量部に対し0.010質量部以上、0.420質量部以下である、水硬性組成物。

[0060] <2> グリセリンの含有量が、水硬性粉体100質量部に対し、0.040質量部以上、好ましくは0.050質量部以上、より好ましくは0.100質量部以上、そして、0.280質量部以下、好ましくは0.250質量部以下、より好ましくは0.230質量部以下、更に好ましくは0.200質量部以下である、前記<1>記載の水硬性組成物。

[0061] <3> ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の含有量が、水硬性粉体100質量部に対し、好ましくは0.030質量部以上、より好ましくは0.050質量部以上、そして、0.420質量部以下、好ましくは0.410質量部以下、より好ましくは0.200質量部以下、更に好ましくは0.

100質量部以下である、前記<1>又は<2>記載の水硬性組成物。

[0062] <4> グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計の含有量が、水硬性粉体100質量部に対し、好ましくは0.050質量部以上、より好ましくは0.100質量部以上、更に好ましくは0.130質量部以上、より更に好ましくは0.180質量部以上、より更に好ましくは0.230質量部以上、そして、好ましくは0.650質量部以下、より好ましくは0.500質量部以下、更に好ましくは0.400質量部以下、より更に好ましくは0.330質量部以下、より更に好ましくは0.280質量部以下である、前記<1>～<3>の何れか記載の水硬性組成物。

[0063] <5> グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の質量比が、好ましくは10／90以上、より好ましくは30／70以上、更に好ましくは60／40以上、より更に好ましくは65／35以上、そして、好ましくは97／3以下、より好ましくは95.5／4.5以下、更に好ましくは90／10以下、より更に好ましくは85／15以下である、前記<1>～<4>の何れか記載の水硬性組成物。

[0064] <6> 分散剤が、ナフタレン系重合体及びポリカルボン酸系共重合体から選ばれる一種以上の分散剤である、好ましくはナフタレン系重合体である、前記<1>～<5>の何れか記載の水硬性組成物。

[0065] <7> 水の含有量が、水硬性粉体100質量部に対し、好ましくは65質量部以下、より好ましくは60質量部以下、55質量部以下、そして、好ましくは20質量部以上、より好ましくは25質量部以上、更に好ましくは30質量部以上である、前記<1>～<6>の何れか記載の水硬性組成物。

[0066] <8> グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤を含有し、グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸の質量比が、10／90以上、好ましくは30／70以上、より好ましくは60／40以上、更に好ましくは65／35以上、そして、97／3以下、好ましくは95.5／4.5以下、より好ましくは90／10以下、更に好ましくは85／15以下である、好ましくは前記<1>～<7>の何れか記載の水硬性組成物

に用いる、水硬性組成物用添加剤組成物。

[0067] <9> 水硬性粉体100質量部に対し、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.10質量部以上、更に好ましくは0.13質量部以上、より更に好ましくは0.18質量部以上、より更に好ましくは0.23質量部以上、そして、好ましくは0.50質量部以下、より好ましくは0.40質量部以下、更に好ましくは0.33質量部以下、より更に好ましくは0.28質量部以下の割合で添加して用いる、前記<8>記載の水硬性組成物用添加剤組成物。

[0068] <10> 水硬性粉体に、骨材と、水と、水硬性粉体100質量部に対し0.040質量部以上、好ましくは0.050質量部以上、より好ましくは0.100質量部以上、そして、0.280質量部以下、好ましくは0.250質量部以下、より好ましくは0.230質量部以下、更に好ましくは0.200質量部以下のグリセリンと、水硬性粉体100質量部に対し0.010質量部以上、好ましくは0.030質量部以上、より好ましくは0.050質量部以上、そして、0.420質量部以下、好ましくは0.410質量部以下、より好ましくは0.200質量部以下、更に好ましくは0.100質量部以下のヒドロキシメタン sulfon 酸又はその塩と、分散剤とを添加し、水硬性組成物を調製する工程と、得られた水硬性組成物を型枠に充填し硬化させる工程と、硬化した水硬性組成物を型枠から脱型して水硬性組成物の硬化体を得る工程とを有する水硬性組成物の硬化体の製造方法。

[0069] <11> 蒸気養生を含まない、前記<10>記載の水硬性組成物の硬化体の製造方法。

[0070] <12> 分散剤が、ナフタレン系重合体及びポリカルボン酸系共重合体から選ばれる一種以上の分散剤である、好ましくはナフタレン系重合体である、前記<10>又は<11>に記載の水硬性組成物の硬化体の製造方法。

[0071] <13> 水の添加量が、水硬性粉体100質量部に対し、20質量部以上65質量部以下である、前記<10>～<12>の何れか記載の水硬性組成物の硬化体の製造方法。

[0072] <14> 水硬性粉体に、骨材と、水と、水硬性粉体100質量部に対し0.040質量部以上、好ましくは0.050質量部以上、より好ましくは0.100質量部以上、そして、0.280質量部以下、好ましくは0.250質量部以下、より好ましくは0.230質量部以下、更に好ましくは0.200質量部以下グリセリンと、水硬性粉体100質量部に対し0.010質量部以上、好ましくは0.030質量部以上、より好ましくは0.050質量部以上、そして、0.420質量部以下、好ましくは0.410質量部以下、より好ましくは0.200質量部以下、更に好ましくは0.100質量部以下のヒドロキシメタン sulfon 酸又はその塩と、分散剤とを添加し、水硬性組成物を調製する工程を有する、水硬性組成物の製造方法。

[0073] <15> グリセリンと、ヒドロキシメタン sulfon 酸又はその塩と、分散剤を含有する水硬性組成物用添加剤組成物の、水硬性組成物硬化体の強度を向上するための使用。

[0074] <16> グリセリンと、ヒドロキシメタン sulfon 酸又はその塩と、分散剤を含有し、グリセリン／ヒドロキシメタン sulfon 酸の質量比が、10／90以上、好ましくは30／70以上、より好ましくは60／40以上、更に好ましくは65／35以上、そして、97／3以下、好ましくは95.5／4.5以下、より好ましくは90／10以下、更に好ましくは85／15以下である、水硬性組成物用添加剤組成物の、水硬性組成物硬化体の強度を向上するための使用。

実施例

次の実施例は本発明の実施について述べる。実施例は本発明の例示について述べるものであり、本発明を限定するためではない。

[0075] 評価に用いたグリセリン、ヒドロキシメタン sulfon 酸、分散剤、水硬性粉体、骨材及び水を下記に示す。

<グリセリン>

「精製グリセリン」（花王株式会社製）

<ヒドロキシメタン sulfon 酸ナトリウム>

試薬（東京化成株式会社製） 純度：97.0質量%以上

<分散剤（1）>

ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〔マイティ150、MIGHTY150（花王株式会社製）、固形分40質量%、表中の添加量は固形分換算の添加量〕

<分散剤（2）>

メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート／メタクリル酸共重合体のナトリウム塩の水溶液〔一般式（1）において、 R^1 が水素原子、 R^2 がメチル基、 l が0、 m が1、 AO がエチレンオキシ基、 n が120、 R^3 がメチル基である単量体（1）と、一般式（2）において、 R^4 及び R^5 が共に水素原子、 R^6 がメチル基、 M^1 が水素原子である単量体（2）との共重合体のナトリウム塩の水溶液、単量体（1）／単量体（2）の質量比は94／6、固形分40質量%、表中の添加量は固形分換算の添加量〕

<水硬性粉体>

セメント（C）：普通ポルトランドセメント〔太平洋セメント株式会社製の普通ポルトランドセメント／住友大阪セメント株式会社製の普通ポルトランドセメント＝1／1、質量比〕、密度3.16 g／cm³

<骨材>

細骨材（S）：城陽産、山砂、FM（粗粒率、Fineness modulus）＝2.67、密度2.56 g／cm³

<水>

水道水（W）

[0076] <水硬性組成物用添加剤組成物の製造>

表2及び表3に示す添加量の比になるように、グリセリン、ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム、分散剤及び水を混合し、グリセリン、ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム及び分散剤の合計量が35質量%の水溶液である水硬性組成物用添加剤組成物を調製した。なお、以下、グリセリン及び／又はヒドロキシメタンスルホン酸を、便宜的に「早強剤」として示

す場合もある。

[0077] <水硬性組成物（モルタル）の製造>

水、水硬性粉体、骨材の配合比の異なる試験群 1 ～ 6 の水硬性組成物（モルタル）を調製した。試験群 1 ～ 6 における水硬性粉体、骨材、水の配合比は、表 1 に示す比に設定した。

モルタルミキサー、株式会社ダルトン社製、万能混合攪拌機、型式：5DM-03-γを用いて、各試験群において表 1 に示す所定量の水硬性粉体、骨材を投入し空練りを 10 秒行い、表 2 及び表 3 に示す添加量になるように水硬性組成物用添加剤組成物を含んだ練り水を加え、低速回転にて 60 秒、更に高速回転にて 120 秒間本混練りし、水硬性組成物を得た。

なお、分散剤の配合量は、水硬性組成物用添加剤組成物として分散剤のみを添加した水硬性組成物、即ち、比較例 1 - 1、比較例 2 - 1 及び比較例 3 ～ 6 の水硬性組成物のモルタルフロー値が 180 ～ 200 mm の範囲、目標空気連行量 $2 \pm 1\%$ となるように調整した。

[0078] また、フロー値は以下のように求めた。

（フロー試験）

調製した水硬性組成物を、JIS R 5201 に基づき、直ちにフローコーン、flowcone に 2 層詰めし、フローコーン、flow cone を正しく上の方に取り去り、最大と認める方向と、これに直角な方向の長さを測定し、これらの平均値を算出した。尚、JIS R 5201 記載の落下運動は行っていない。

[0079] <モルタル評価>

得られた水硬性組成物について、以下に示す試験法にしたがって、脱型時の圧縮強度を評価した。評価結果を表 2、3 に示す。

（1）硬化体の強度の評価

JIS A 1132 に基づき、底面の直径が 5 cm、高さが 10 cm の円柱型プラスチックモールドの型枠に、二層詰め方式によりモルタルを充填し、20℃の室内にて大気中で養生を行い硬化させた。各モルタルそれぞれ

に対して型枠 4 個に充填した。モルタル調製から 12 時間後に 2 個の型枠、24 時間後に 2 個の型枠の硬化したモルタルを型枠から脱型して硬化体を得た。そして、12 時間後、24 時間後、それぞれの硬化体について、JIS A 1108 に基づいて硬化体の圧縮強度を測定し、2 個の平均値を算出した。

[0080] (2) 時間短縮効果の評価

得られた 12 時間後強度と 24 時間強度の比例計算より、脱型時に必要な圧縮強度の到達に必要な所要養生時間、すなわち、到達時間を算出した。脱型時に必要な圧縮強度は、以下、必要脱型強度ともいう。

また、同じ試験群で、早強剤を添加しない水硬性組成物の到達時間を 100 とした場合の、各水硬性組成物の到達時間の相対値である相対時間を求めた。早強剤を添加しない水硬性組成物は、比較例 1-1、比較例 2-1 及び比較例 3~6 の水硬性組成物である。相対時間の数値が小さいほど、必要脱型強度に到達する所要養生時間の短縮効果に優れることを意味する。

各試験群の早強剤を添加しない水硬性組成物の必要脱型強度及び到達時間を表 1 に示す。早強剤を添加しない水硬性組成物は、比較例 1-1、比較例 2-1 及び比較例 3~6 の水硬性組成物である。

[0081] 比例計算について、比較例 1-1 の場合、12 時間後の強度が 22.3 N/mm^2 、16 時間後で 33.1 N/mm^2 、20 時間後で 42.9 N/mm^2 、24 時間後で 53.4 N/mm^2 であった。したがって、12 時間から 16 時間までの強度の 1 時間当たりの増加量が $2.7 \text{ N/mm}^2/\text{hr}$ 、16 時間から 20 時間では $2.5 \text{ N/mm}^2/\text{hr}$ 、20 時間から 24 時間では $2.6 \text{ N/mm}^2/\text{hr}$ であり、時間と強度が比例関係に増加することがわかる。一般的に、モルタル硬化体においては、凝結が始まり強度を示すようになれば、一定強度までは、時間と強度の増加量には比例関係が成り立つといわれている。一定強度とは、例えば W/C が 2.5 までのときは、 60 N/mm^2 程度である。本発明では、具体的には、到達時間は、 $12 + \{ (\text{必要脱型強度} - 12 \text{ 時間強度}) / [(24 \text{ 時間強度} - 12 \text{ 時間強度}) / 1$

2] } の計算式により計算した。

*試験群1では40N/mm²

[0082] なお、必要脱型強度については、以下を想定して決定した。

試験群1、2：遠心成型の高強度パイル製品、脱型強度＝40N/mm²

試験群3：振動製品の小物製品、必要脱型強度＝8N/mm²

試験群4：振動製品の中物製品、必要脱型強度＝10N/mm²

試験群5：振動製品の大型製品、必要脱型強度＝15N/mm²

試験群6：遠心成型のパイル製品、必要脱型強度＝40N/mm²

必要脱型強度は、脱型時の製品損傷の防止のためや、プレストレス製品、prestressed concreteでは変形防止のためや、吊り上げ運搬時の破損防止のために、経験的に上記が一般的と言われている。

[0083] [表1]

	配合量(kg/m ³)*1			分散剤 種類	必要脱型強度 (N/mm ²)	脱型時間*2 (時間)
	水	水硬性粉体	骨材			
試験群1	350 (25)	1400 (100)	1400 (100)	分散剤(1)	40	18.8 (比較例1-1)
試験群2	350 (25)	1400 (100)	1400 (100)	分散剤(2)	40	18.1 (比較例2-1)
試験群3	360 (45)	800 (100)	1400 (175)	分散剤(1)	8	13.5 (比較例3)
試験群4	320 (40)	800 (100)	1400 (175)	分散剤(1)	10	13.6 (比較例4)
試験群5	280 (35)	800 (100)	1300 (163)	分散剤(1)	15	14.0 (比較例5)
試験群6	240 (30)	800 (100)	1200 (150)	分散剤(1)	40	22.8 (比較例6)

*1 ()は水硬性粉体100質量部とした時の質量部

*2 早強剤未添加時の水硬性組成物(比較例)の必要圧縮強度に到達する時間

[0084]

[表2]

		分散剤		早強剤			圧縮強度評価結果				
		種類	添加量 (質量部) ^{*1}	グリセリン (質量部) ^{*1}	ヒドロキシメタン スルホン酸 ナトリウム (質量部) ^{*1}	グリセリン/ ヒドロキシメタン スルホン酸 ナトリウム (質量比)	総添加量 (質量部) ^{*1}	12時間 強度 (N/mm ²)	24時間 強度 (N/mm ²)	到達 時間 (時間)	相対 時間
試験群 1	比較例1-1	分散 剤 (1)	0.8	-	-	-	-	22.3	53.4	18.8	100
	比較例1-2			0.400	-	100/0	0.400	20.7	52.0	19.4	103
	比較例1-3			0.200	-	100/0	0.200	21.8	52.3	19.2	102
	比較例1-4			0.100	-	100/0	0.100	22.0	52.5	19.1	101
	比較例1-5			0.050	-	100/0	0.050	22.2	53.6	18.8	100
	比較例1-6			-	0.010	0/100	0.010	23.4	54.0	18.5	98
	比較例1-7			-	0.030	0/100	0.030	23.7	53.8	18.5	98
	比較例1-8			-	0.050	0/100	0.050	24.3	54.2	18.3	97
	比較例1-9			-	0.150	0/100	0.150	24.3	53.5	18.5	98
	比較例1-10			-	0.400	0/100	0.400	24.4	53.5	18.4	98
	比較例1-11			0.298	0.012	96/4	0.310	25.3	52.7	18.4	98
	比較例1-12			0.147	0.003	98/2	0.150	24.9	54.0	18.2	97
	比較例1-13			0.030	0.120	20/80	0.150	24.4	53.6	18.4	98
	比較例1-14			0.030	0.010	75/25	0.040	24.3	53.5	18.5	98
	比較例1-15			トリイソプロパノールアミン			0.050	23.4	53.5	18.6	99
	比較例1-16			トリイソプロパノールアミン			0.100	24.5	53.5	18.4	98
	比較例1-17			トリエタノールアミン			0.050	22.0	53.5	18.9	100
	実施例1-1			0.250	0.010	96/4	0.260	29.4	52.3	17.6	93
	実施例1-2			0.248	0.152	62/38	0.400	30.4	54.3	16.8	89
	実施例1-3			0.247	0.403	38/62	0.650	32.9	50.1	17.0	90
実施例1-4	0.200	0.011	95/5	0.210	30.0	53.8	17.0	91			
実施例1-5	0.200	0.030	87/13	0.230	30.5	54.0	16.9	89			
実施例1-6	0.120	0.030	80/20	0.150	31.0	54.8	16.5	88			
実施例1-7	0.160	0.040	80/20	0.200	31.4	55.1	16.4	87			
実施例1-8	0.200	0.050	80/20	0.250	31.5	55.3	16.3	86			
実施例1-9	0.240	0.060	80/20	0.300	30.6	55.1	16.6	88			
実施例1-10	0.280	0.070	80/20	0.350	30.4	54.2	16.8	89			
実施例1-11	0.201	0.099	67/33	0.300	31.3	54.8	16.4	87			
実施例1-12	0.100	0.010	91/9	0.110	30.5	54.7	16.7	89			
実施例1-13	0.100	0.030	77/23	0.130	30.7	53.5	16.9	90			
実施例1-14	0.101	0.050	67/33	0.150	30.8	53.3	16.9	90			
実施例1-15	0.050	0.401	11/89	0.450	30.7	53.1	17.0	90			
実施例1-16	0.050	0.010	83/17	0.060	28.1	55.1	17.3	92			
実施例1-17	0.050	0.030	62/38	0.080	28.7	54.5	17.3	92			
実施例1-18	0.050	0.050	50/50	0.100	29.0	54.0	17.3	92			
実施例1-19	0.050	0.150	25/75	0.200	31.1	54.6	16.5	88			
試験群 2	比較例2-1	分散 剤 (2)	0.3	-	-	-	-	24.5	54.8	18.1	100
	実施例2-1			0.200	0.050	80/20	0.250	35.1	56.1	14.8	82
	実施例2-2			0.201	0.099	67/33	0.300	36.2	55.4	14.4	79

[0085] *1 セメント100質量部に対する質量部

[0086] 表2から明らかなように、所定量のグリセリンとヒドロキシメタンスルフ

オン酸塩を含有する実施例 1-1 ～ 1-19、実施例 2-1 及び実施例 2-2 の水硬性組成物は、硬化速度が速く、必要脱型強度に到達する時間が短縮された。

[0087]

[表3]

		水		骨材	分散剤		早強剤				圧縮強度評価結果			
		添加量 (質量部)*1	添加量 (質量部)*1		種類	添加量 (質量部)*1	グリセリン (質量部)*1	ヒトキシマタン スルホン酸ナトリウム (質量部)*1	グリセリン/ ヒトキシマタンスルホン酸ナトリウム (質量比)	総添加量 (質量部)*1	12時間強度 (N/mm ²)	24時間強度 (N/mm ²)	到達時間 (時間)	相対時間
試験群 3	比較例 3	45	175		分散剤 (1)	0.8	-	-	-	-	6.4	19.4	13.5	-
	実施例 3						0.200	0.050	80/20	0.250	9.2	24.5	11.1	82
試験群 4	比較例 4	40	175		分散剤 (1)	0.8	-	-	-	-	7.9	24	13.6	-
	実施例 4						0.200	0.050	80/20	0.250	11.3	30.2	11.2	82
試験群 5	比較例 5	35	163		分散剤 (1)	0.8	-	-	-	-	11.7	31.9	14.0	-
	実施例 5						0.200	0.050	80/20	0.250	15.8	37.7	11.6	83
試験群 6	比較例 6	30	150		分散剤 (1)	0.8	-	-	-	-	15.6	42.7	22.8	-
	実施例 6						0.200	0.050	80/20	0.250	21.6	47.9	20.4	89
試験群 1	比較例 1-1	25	100		分散剤 (1)	0.8	-	-	-	-	22.3	53.4	18.8	-
	実施例 1-6						0.200	0.050	80/20	0.250	31.5	55.3	16.3	86
試験群 2	比較例 2-1	25	100		分散剤 (2)	0.3	-	-	-	-	24.5	54.8	18.1	-
	実施例 2-1						0.200	0.050	80/20	0.250	35.1	56.1	14.8	82

[0088] *1 セメント100質量部に対する質量部

[0089] 水／水硬性粉体の質量比を変えても、実施例 3 ～ 6 の水硬性組成物は、硬化速度が速く、必要脱型強度に到達する時間が短縮された。

請求の範囲

- [請求項1] グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有し、グリセリンの含有量が水硬性粉体100質量部に対し0.040質量部以上、0.280質量部以下であり、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の含有量が水硬性粉体100質量部に対し0.010質量部以上、0.420質量部以下である、水硬性組成物。
- [請求項2] グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の質量比が、10／90以上、97／3以下である、請求項1記載の水硬性組成物。
- [請求項3] グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計の含有量が、水硬性粉体100質量部に対し、0.050質量部以上、0.650質量部以下である、請求項1又は2記載の水硬性組成物。
- [請求項4] 分散剤が、ナフタレン系重合体及びポリカルボン酸系共重合体から選ばれる一種以上の分散剤である、請求項1～3の何れか1項記載の水硬性組成物。
- [請求項5] 分散剤が、ナフタレン系重合体である、請求項1～4の何れか1項記載の水硬性組成物。
- [請求項6] 水の含有量が、水硬性粉体100質量部に対し、20質量部以上、65質量部以下である、請求項1～5の何れか1項記載の水硬性組成物。
- [請求項7] 請求項1～6の何れか1項記載の水硬性組成物に用いる水硬性組成物用添加剤組成物であって、
 グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤を含有し、グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸の質量比が、10／90以上、97／3以下である、水硬性組成物用添加剤組成物。
- [請求項8] 水硬性粉体に、骨材と、水と、水硬性粉体100質量部に対し0.

0.40質量部以上、0.280質量部以下のグリセリンと、水硬性粉体100質量部に対し0.010質量部以上、0.420質量部以下のヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤とを添加し、水硬性組成物を調製する工程と、得られた水硬性組成物を型枠に充填し硬化させる工程と、硬化した水硬性組成物を型枠から脱型して水硬性組成物の硬化体を得る工程とを有する水硬性組成物の硬化体の製造方法。

[請求項9] 蒸気養生を含まない請求項8記載の水硬性組成物の硬化体の製造方法。

[請求項10] 分散剤が、ナフタレン系重合体及びポリカルボン酸系共重合体から選ばれる一種以上の分散剤である請求項8又は9に記載の水硬性組成物の硬化体の製造方法。

[請求項11] 分散剤が、ナフタレン系重合体である請求項8～10の何れか1項記載の水硬性組成物の硬化体の製造方法。

[請求項12] 水の添加量が、水硬性粉体100質量部に対し、20質量部以上、65質量部以下である請求項8～11の何れか1項記載の水硬性組成物の硬化体の製造方法。

[請求項13] グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤を含有する水硬性組成物用添加剤組成物の、水硬性組成物硬化体の強度を向上するための使用。

[請求項14] グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と、分散剤を含有し、グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸の質量比が、10／90以上、97／3以下である水硬性組成物用添加剤組成物の、水硬性組成物硬化体の強度を向上するための使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B28/02(2006.01)i, C04B24/02(2006.01)i, C04B24/16(2006.01)i, C04B24/22(2006.01)i, C04B24/26(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)

C04B7/00-28/36

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 61-117142 A (Fujisawa Pharmaceutical Co., Ltd.), 04 June 1986 (04.06.1986), claims; page 2, upper right column, line 18 to page 2, lower left column, line 9; page 5, upper left column, line 3 to page 5, upper right column, line 6 (Family: none)	1-14
A	WO 2011/081115 A1 (Kao Corp.), 07 July 2011 (07.07.2011), claims & EP 2520553 A1 & CN 102695686 A	1-14

☒ 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
10 June, 2014 (10.06.14)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2014 (24.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057521

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-201577 A (Kao Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; paragraph [0010] & WO 2012/133870 A1	1-14
A	JP 2013-6737 A (Kao Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims; paragraph [0012] & WO 2012/133870 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B28/02(2006.01)i, C04B24/02(2006.01)i, C04B24/16(2006.01)i, C04B24/22(2006.01)i, C04B24/26(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. C04B7/00-28/36

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 61-117142 A（藤沢薬品工業株式会社）1986.06.04, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第18行-第2頁左下欄第9行, 第5頁左上欄第3行-第5頁右上欄第6行（ファミリーなし）	1-14
A	WO 2011/081115 A1（花王株式会社）2011.07.07, 請求の範囲 & EP 2520553 A1 & CN 102695686 A	1-14

☒ 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 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 6 . 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）

相田 悟

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

4 T

3 9 4 8

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
A	JP 2012-201577 A (花王株式会社) 2012. 10. 22, 特許請求の範囲, 段落【0010】 & WO 2012/133870 A1	1-14
A	JP 2013-6737 A (花王株式会社) 2013. 01. 10, 特許請求の範囲, 段落【0012】 & WO 2012/133870 A1	1-14