

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-67808
(P2024-67808A)

(43)公開日 令和6年5月17日(2024.5.17)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 4 B 28/02 (2006.01)	C 0 4 B 28/02	2 D 1 5 5
C 0 4 B 14/10 (2006.01)	C 0 4 B 14/10	4 G 1 1 2
C 0 4 B 24/32 (2006.01)	C 0 4 B 24/32	
E 2 1 D 11/10 (2006.01)	E 2 1 D 11/10	D
C 0 4 B 20/00 (2006.01)	C 0 4 B 20/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全17頁)		

(21)出願番号	特願2022-178149(P2022-178149)	(71)出願人	000000918
(22)出願日	令和4年11月7日(2022.11.7)		花王株式会社
			東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
		(74)代理人	100087642
			弁理士 古谷 聡
		(74)代理人	義経 和昌
		(74)代理人	100203242
			弁理士 河戸 春樹
		(72)発明者	鈴木 憲一
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式
			会社研究所内
		(72)発明者	谷本 理勇
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吹付用水硬性組成物

(57)【要約】

【課題】吹付機の配管及びノズルへの付着性を抑制でき、吹付用水硬性組成物を吹付けたときに発生する粉塵量を低減する、吹付用水硬性組成物を提供する。

【解決手段】水硬性粉体、細骨材、(A)ポリエチレンオキシド〔以下、(A)成分という〕、任意に(B)粘土鉱物〔以下、(B)成分という〕及び水を含む、前記細骨材と(B)成分は、前記細骨材と(B)成分の合計含有量100gあたり、JIS Z 2451:2019に準じて測定されたメチレンブルーの合計吸着量が0.37mmol以上である、吹付用水硬性組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水硬性粉体、細骨材、(A)ポリエチレンオキシド〔以下、(A)成分という〕、任意に(B)粘土鉱物〔以下、(B)成分という〕及び水を含み、前記細骨材と(B)成分は、前記細骨材と(B)成分の合計含有量100gあたり、JIS Z 2451:2019に準じて測定されたメチレンブルーの合計吸着量が0.37mmol以上である、吹付用水硬性組成物。

【請求項 2】

(A)成分を、水硬性粉体に対して、0.001質量%以上0.4質量%以下含有する、請求項1に記載の吹付用水硬性組成物。

10

【請求項 3】

(A)成分は、その2.0質量%水溶液の粘度が、25℃で10mPa・s以上あり、その0.5質量%水溶液の粘度が、25℃で410mPa・s以下である、請求項1又は2に記載の吹付用水硬性組成物。

【請求項 4】

(B)成分の膨潤度が、15mL/2g以上50mL/2g以下である、請求項1～3の何れか1項に記載の吹付用水硬性組成物。

【請求項 5】

(B)成分を、水硬性粉体に対して、0.03質量%以上7質量%以下含有する、請求項1～4の何れか1項に記載の吹付用水硬性組成物。

20

【請求項 6】

(B)成分を、細骨材に対して、0.010質量%以上1.90質量%以下含有する、請求項1～5の何れか1項に記載の吹付用水硬性組成物。

【請求項 7】

前記吹付用水硬性組成物に含まれる水硬性粉体の含有量に対する水の含有量の割合(水/水硬性粉体)が、30質量%以上70質量%以下である、請求項1～6の何れか1項に記載の吹付用水硬性組成物。

【請求項 8】

請求項1～7の何れか1項に記載の吹付用水硬性組成物を対象表面に吹き付ける、吹付工法。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、吹付用水硬性組成物及び吹付用水硬性組成物を用いた吹付工法に関する。

【背景技術】**【0002】**

トンネル掘削等露出した地山の崩落を防止するために、急結材をコンクリートに配合した急結性コンクリートや急結性モルタルを用いた吹付工法が行われている。この工法は、通常、掘削工事現場に設置した、セメント、骨材及び水の計量混合プラントで吹付コンクリートを調製し、それをアジテータ車で運搬・吹付け機に移送する。そして、吹付コンクリートと急結材を、吹付け機のポンプで吹付コンクリートを吐出口まで空気圧送するラインと、その途中に設けた合流管で急結材を他方から空気圧送するラインとで合流混合し、急結性吹付コンクリートとして地山面に所定の厚みになるまで吹き付ける工法である。

40

【0003】

特許文献1には、セメント、ベントナイト、細骨材及び水を組成とする配合物からなる吹付けコンクリートにおいて、ベントナイト質量のセメント質量に対する比率を20質量%以下とする、ベントナイト配合吹付けコンクリートが開示されている。そして、このベントナイト配合吹付けコンクリートが、粉塵発生を抑さえ、吹き付け時のリバウンドを減少させることが開示されている。

特許文献2には、粘土鉱物とアルミニウム含有物質を含有してなるスランプ低減用吹付

50

混和剤が開示されている。そして、このスランプ低減用吹付混和剤が、吹付時のセメントコンクリートのスランプを大幅に低減し、ダレを防止でき、コテ仕上げを行うのに適度な硬さに調整できることが開示されている。

特許文献 3 には、セメント、水、骨材及び固体状のポリエチレンオキサイドを混合して水硬性組成物を製造し、この水硬性組成物に、固体状の急結材を混合して、吹付用水硬性組成物を製造し、吹付用水硬性組成物を対象物に吹き付ける、吹付工法が開示されている。

特許文献 4 には、セメント、細骨材、ポリエチレングリコールを含有する急結性コンクリートが開示されている。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2004 - 026598 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 322850 号公報

【特許文献 3】特開 2019 - 64909 号公報

【特許文献 4】特開 2003 - 146716 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

吹付用水硬性組成物は、強い圧力で地山などに吹付けられるため、吐出口からの吹付用水硬性組成物のミスト（主成分は吹付用水硬性組成物中の砂やセメント、以下粉塵と呼ぶ）又は地山へ吹付用水硬性組成物が衝突した際に跳ね返る粉塵が発生するが、作業環境向上の観点から、この粉塵量の低減が望まれている。

20

また、吹付用水硬性組成物は急結材を添加し数秒程度で硬化が始まるため、吹付機の配管及びノズルに付着し易く連続的に作業を行うと徐々に堆積し、吹付用水硬性組成物の吐出量低下や、吐出量が不安定になり脈動する現象が発生し作業性が悪くなってしまう。その際は、配管及びノズルを清掃すれば解消するが、清掃頻度が高まることで作業効率が著しく低下する。近年リニア新幹線等の大型物件等では、作業効率の改善が望まれている。

本発明は、吹付機の配管及びノズルへの付着性を抑制でき、吹付用水硬性組成物を吹付けたときに発生する粉塵量を低減する、吹付用水硬性組成物を提供する。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、水硬性粉体、細骨材、（A）ポリエチレンオキシド〔以下、（A）成分という〕、任意に（B）粘土鉱物〔以下、（B）成分という〕及び水を含有し、前記細骨材と（B）成分は、前記細骨材と（B）成分の合計含有量 100 g あたり、JIS Z 2451：2019 に準じて測定されたメチレンブルーの合計吸着量が 0.37 mmol 以上である、吹付用水硬性組成物に関する。

【0007】

また、本発明は、上記の吹付用水硬性組成物を対象表面に吹き付ける、吹付工法に関する。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、吹付機の配管及びノズルへの付着性を抑制でき、吹付用水硬性組成物を吹付けたときに発生する粉塵量を低減する吹付用水硬性組成物及び吹付工法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】本発明の吹付用水硬性組成物の評価に用いた評価装置の概略を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 1 0 】

本発明は、吹付用水硬性組成物に関し、特に、道路、鉄道、及び導水路等のトンネルや、地山掘削、盛土などにより形成される法面において、急結コンクリートや急結モルタルを吹付ける際に使用するセメント混和材、セメント組成物、及びそれを用いた吹付工法に関する。なお、本発明でいう吹付用水硬性組成物はセメントモルタルやセメントコンクリートを総称するものである。

【 0 0 1 1 】

本発明の吹付用水硬性組成物が、吹付機の配管及びノズルへの付着性を抑制でき、吹付用水硬性組成物を吹付けたときに発生する粉塵量を低減する機構は定かではないが、以下のように推察される。

10

(A) 成分は粉塵の主成分である砂のシリカ分に吸着する特性を持っており、(A) 成分の分子鎖が粉塵(砂)をつなぎとめることで粉塵量を低減していることは特許文献 3 (特開 2 0 1 9 - 6 4 9 0 9) に記載されている。

発明者らは鋭意検討の結果、(B) 成分はそれ単独では粉塵及び吹付機の配管及びノズルへの付着性には影響を及ぼさないが、(A) 成分と(B) 成分を併用することで相互作用を発現し、粉塵量の低減効果と吹付機の配管及びノズルへの付着性抑制効果を両立できることを見出した。そして、細骨材に含まれる(B) 成分を考慮して、本発明を完成させるに至った。

なお、本発明の吹付用水硬性組成物及び吹付工法は、上記の作用機構に限定されるものではない。

20

【 0 0 1 2 】

< 吹付用水硬性組成物 >

本発明の吹付用水硬性組成物は、水硬性粉体、細骨材、(A) ポリエチレンオキシド〔以下、(A) 成分という〕、任意に(B) 粘土鉱物〔以下、(B) 成分という〕及び水を含有する。

【 0 0 1 3 】

本発明の吹付用水硬性組成物に使用される水硬性粉体としては、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、中庸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 J I S R 5 2 1 4 等)が挙げられる。これらの中でも、吹付用水硬性組成物の広がり観点から、早強ポルトランドセメント、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、早強ポルトランドセメント、普通ポルトランドセメントがより好ましい。

30

【 0 0 1 4 】

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、無水石膏等が含まれてよく、また、非水硬性の石灰石微粉末等が含まれていてもよい。水硬性粉体として、セメントと高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等とが混合された高炉セメントやフライアッシュセメント、シリカヒュームセメントを用いてもよい。

【 0 0 1 5 】

40

本発明の吹付用水硬性組成物は、骨材を含有する。骨材としては、細骨材及び粗骨材から選ばれる骨材が挙げられる。本発明の吹付用水硬性組成物は、骨材として少なくとも細骨材を含む。

細骨材として、J I S A 0 2 0 3 - 2 0 1 4 中の番号 2 3 1 1 で規定されるものが挙げられる。細骨材としては、川砂、陸砂、山砂、海砂、石灰砂、珪砂及びこれらの砕砂、高炉スラグ細骨材、フェロニッケルスラグ細骨材、軽量細骨材(人工及び天然)及び再生細骨材等が挙げられる。

また、粗骨材として、J I S A 0 2 0 3 - 2 0 1 4 中の番号 2 3 1 2 で規定されるものが挙げられる。例えば粗骨材としては、川砂利、陸砂利、山砂利、海砂利、石灰砂利、これらの碎石、高炉スラグ粗骨材、フェロニッケルスラグ粗骨材、軽量粗骨材(人工及び

50

天然）及び再生粗骨材等が挙げられる。細骨材、粗骨材は種類の違うものを混合して使用しても良く、単一の種類のものを使用しても良い。

本発明の吹付用水硬性組成物は、骨材として細骨材を含有する。本発明の吹付用水硬性組成物での細骨材の使用量は、好ましくは 500 kg/m^3 以上、より好ましくは 600 kg/m^3 以上、そして、好ましくは 2000 kg/m^3 以下、より好ましくは 1700 kg/m^3 以下である。

本発明の吹付用水硬性組成物では、細骨材率が好ましくは35%以上、より好ましくは45%以上、そして、好ましくは70%以下、より好ましくは65%以下である。ここで細骨材率は、全骨材中の細骨材の容積含有率である。

【0016】

10

本発明の吹付用水硬性組成物は、水/水硬性粉体比(W/C)が、ノズルへの付着抑制と粉塵低減、更には吹付用水硬性組成物の崩落を防止する強度発現の観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは65質量%以下である。

すなわち、本発明の吹付用水硬性組成物は、強度発現の観点から、水を、水硬性粉体100質量部に対して、好ましくは30質量部以上、より好ましくは35質量部以上、更に好ましくは40質量部以上、そして、好ましくは80質量部以下、より好ましくは70質量部以下、更に好ましくは65質量部以下含有する。

なお、この水/水硬性粉体比(W/C)は、吹付用水硬性組成物中の水硬性粉体に対する水の割合を質量百分率(質量%)で表したものであり、(水/水硬性粉体) $\times 100$ で算出される。

20

また、水硬性粉体が、セメントなどの水和反応により硬化する物性を有する粉体の他、ポゾラン作用を有する粉体、潜在水硬性を有する粉体及び石粉(炭酸カルシウム粉末)から選ばれる粉体を含む場合、本発明では、それらの量も水硬性粉体の量に算入する。また、水和反応により硬化する物性を有する粉体が、高強度混和材を含有する場合、高強度混和材の量も水硬性粉体の量に算入する。これは、水硬性粉体の質量が関係する他の質量部などにおいても同様である。

【0017】

(A)成分は、ポリエチレンオキシドである。(A)成分の重量平均分子量は、粉塵低減の観点から、好ましくは20万以上、より好ましくは30万以上、そして、(A)成分の水硬性組成物中への溶解性の観点から、好ましくは1,000万以下、より好ましくは700万以下、更に好ましくは500万以下、より更に好ましくは150万以下である。

30

【0018】

ポリエチレンオキシドの重量平均分子量は、市販品の場合は商品情報(カタログなど)に基づいた値を採用してよいが、ポリエチレンオキシドの重量平均分子量は水溶液の粘度と相関があり、下記の方法でおよその値を求められ、現場でも簡便に算出できることから水溶液粘度による算出がより好ましい。

<ポリエチレンオキシドの重量平均分子量>

測定対象のポリエチレンオキシドから、下記基準表を参照して、各種濃度の水溶液(以下、サンプル水溶液という)を調製する。サンプル水溶液の粘度を、B型粘度計を用い、25、No.2ローター、30rpm、1分後の条件で測定する。ただし、No.2ローターでの測定で1000mPa・sを超える場合はNo.3ローターを用いて上記の条件と同じ条件(25、30rpm、1分後)で測定する。得られた粘度から、該当する重量平均分子量を求める。なお、この基準表は、重量平均分子量が既知のポリエチレンオキシドを用いて作成したものである。基準表中、PEOは、ポリエチレンオキシドの意味である。

40

<基準表>

PEOのMw (万)	32	47	80	125	200	300	500	700
水溶液中の PEOの濃度 (質量%)	10	2	2	2	0.5	0.5	0.5	0.5
粘度 (mPa・s)	3000	70	450	3000	55	100	230	330

10

【0019】

(A)成分は、ポリエチレンオキシドの水溶液であっても、固体状であってもよい。

固体状のポリエチレンオキシドは、粒子状、更に粉末状又は顆粒状であることが好ましい。顆粒は、通常、粉末よりも相対的に粒径が大きい粒子である。

固体状のポリエチレンオキシドの形状は限定されず、例えば、球状、板状などが挙げられる。また、固体状のポリエチレンオキシドの形状は、定形、不定形のいずれでもよい。

【0020】

(A)成分は、粉塵低減の観点から、その2.0質量%水溶液の粘度、すなわち、(A)成分の2.0質量%水溶液の粘度が、25で、好ましくは10mPa・s以上、より好ましくは15mPa・s以上、更に好ましくは20mPa・s以上、そして、(A)成分の水硬性組成物中への溶解性の観点から、その0.5質量%水溶液の粘度、すなわち、(A)成分の0.5質量%水溶液の粘度が、25で、好ましくは410mPa・s以下、より好ましくは220mPa・s以下、更に好ましくは90mPa・s以下である。

20

【0021】

なお、(A)成分の2.0質量%水溶液及び(A)成分の0.5質量%水溶液の粘度は、B型粘度計を用い、25、No.2ローター、30rpm、1分後の条件で測定する。ただし、No.2ローターでの測定で1000mPa・sを超える場合はNo.3ローターを用いて上記の条件と同じ条件(25、30rpm、1分後)で測定する。

【0022】

本発明の吹付用水硬性組成物は、(A)成分を、該吹付用水硬性組成物中の水硬性粉体に対して、粉塵低減と粘度アップによるポンプ圧送性の観点から、好ましくは0.0005質量%以上、より好ましくは0.001質量%以上、更に好ましくは0.005質量%以上、より更に好ましくは0.008質量%以上、より更に好ましくは0.010質量%以上、そして、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.8質量%以下、更に好ましくは0.6質量%以下、より更に好ましくは0.4質量%以下、より更に好ましくは0.2質量%以下含有する。

30

なお、(A)成分は、重量平均分子量が小さいものは比較的多い添加量、重量平均分子量が大きいものは比較的少ない添加量で実施することが好ましい。

【0023】

<(B)成分>

(B)成分は、粘土鉱物である。(B)成分の粘土鉱物としては、カチオン交換性層状シリケートが挙げられる。このような粘土鉱物の一例としてスメクタイト及びベントナイトから選ばれる1種以上の粘土鉱物が挙げられる。スメクタイトは、粘土鉱物に属する一群のカチオン交換性層状シリケートであり、天然物としてはベントナイトの主成分として良く知られているモンモリロナイトの他、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト、ノントロナイトなどが挙げられ、合成物として膨潤性弗素系雲母類などが挙げられる。これらの中で、本発明の吹付用水硬性組成物に含まれる粘土鉱物としては、ノズルへの付着抑制の観点から、ベントナイト、サポナイト、ヘクトライト及びモンモリロナイトから選ばれる粘土鉱物が好ましく、ベントナイト及びモンモリロナイトから選ばれる粘土鉱物がより好ましく、ベントナイトが更に好ましい。

40

50

ベントナイト、サボナイト、ヘクトライト及びモンモリロナイトから選ばれる粘土鉱物の含有量は、吹付用水硬性組成物に含まれる粘土鉱物中、60質量%以上が好ましく、100質量%がより好ましく、ベントナイトの含有量が100質量%であることが更に好ましい。

【0024】

本発明の吹付用水硬性組成物では、ノズルへの付着抑制と粉塵低減の観点から、該吹付用水硬性組成物中、細骨材と(B)成分は、前記細骨材と(B)成分の合計含有量100gあたり、JIS Z 2451:2019に準じて測定されたメチレンブルーの合計吸着量が、0.37mmol以上、好ましくは0.38mmol以上、より好ましくは0.39mmol以上、そして、好ましくは1.5mmol以下、より好ましくは1.4mmol以下、更に好ましくは1.3mmol以下、より更に好ましくは1.1mmol以下、より更に好ましくは0.80mmol以下、より更に好ましくは0.65mmol以下、より更に好ましくは0.55mmol以下である。

【0025】

<メチレンブルーの吸着量の測定方法>

細骨材及び(B)成分のメチレンブルー吸着量は、日本工業規格(JIS Z 2451:2019)に準じて下記の方法により測定する。

<試薬>

メチレンブルー(分子量374)の10mmol/L水溶液

ピロリン酸ナトリウム($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)の0.2質量%水溶液

<操作方法>

100mLのスクリー管に、細骨材及び(B)成分を20g程度入れ、これにピロリン酸ナトリウムの0.2質量%水溶液を50g加える。この混合物を超音波洗浄機(ASUCLEANER、ASU-3、アズワン(株))で30分分散する。

分散した混合物に、10mmol/Lメチレンブルー水溶液を滴下し、所定量滴下するごとにスクリー管に蓋をして手でシェイクし、ポリエチレン製のスポイト(ポリスポイト)を用いて、上澄み液から該混合物の一部を吸い上げる紙に滴下する。上澄み液は、ろ紙に直径10mm程度のスポットが形成される程度に滴下する。この操作をスポットの周囲にハローが確認されるまで繰り返す。ハローが確認されたら、ハロー幅が2mmを超えたことをもって滴定の終点とする。

メチレンブルー吸着量(mmol)の算出は、滴定量(L)とメチレンブルー水溶液濃度(10mmol/L)の積を、細骨材及び(B)成分の混合物100gあたりに換算する。

【0026】

本発明の吹付用水硬性組成物は、該吹付用水硬性組成物に配合される前の細骨材及び(B)成分の混合物100gあたりにおけるメチレンブルー吸着量が前記範囲であることが好ましい。

よって、本発明の吹付用水硬性組成物は、水硬性粉体、細骨材、(A)ポリエチレンオキシド[(A)成分である]、任意に(B)粘土鉱物[(B)成分である]及び水を配合してなり、前記細骨材と(B)成分は、前記細骨材と(B)成分とを混合した混合物100gあたり、JIS Z 2451:2019に準じて測定されたメチレンブルーの合計吸着量が0.37mmol以上である、吹付用水硬性組成物であってよい。

【0027】

(B)成分の粘土鉱物は、吹付用水硬性組成物のノズルへの付着抑制の観点から、膨潤度が15mL/2g以上50mL/2g以下の粘土鉱物が好ましい。

【0028】

(B)成分の粘土鉱物の膨潤度は、吹付用水硬性組成物のノズルへの付着抑制と粉塵低減の観点から、15mL/2g以上、好ましくは20mL/2g以上、そして、50mL/2g以下、好ましくは45mL/2g以下、より好ましくは40mL/2g以下である。

。

10

20

30

40

50

この膨潤度は、日本ベントナイト工業会JBAS104:77のベントナイト(粉状)の膨潤試験方法に従って測定する。すなわち水分8.0質量%に調整した試料2.0gを、蒸留水100mLを入れた100mLの共栓メスシリンダーに約10回に分けて加える。このとき、前の添加物がメスシリンダー底に沈着してから次の添加を行う。24時間放置するとき、メスシリンダー底部の試料の塊が膨潤した見掛けの体積をメスシリンダーの目盛から読み膨潤度(mL/2g)として表示する。

【0029】

本発明の吹付用水硬性組成物は、(B)成分を、該吹付用水硬性組成物中の水硬性粉体に対して、ノズルへの付着抑制と粉塵低減の観点から、好ましくは0.03質量%以上、より好ましくは0.04質量%以上、更に好ましくは0.05質量%以上、そして、好ましくは7質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下含有する。

10

【0030】

本発明の吹付用水硬性組成物は、(B)成分を、該吹付用水硬性組成物中の細骨材に対して、ノズルへの付着抑制と粉塵低減の観点から、好ましくは0.010質量%以上、より好ましくは0.015質量%以上、更に好ましくは0.019質量%以上、そして、好ましくは2.70質量%以下、より好ましくは1.90質量%以下、更に好ましくは1.15質量%以下含有する。

【0031】

本発明の吹付用水硬性組成物は、水含有する。水は、水道水、地下水、湖沼水、河川水が挙げられる。

20

【0032】

<急結材>

本発明の吹付用水硬性組成物は、任意に急結材を含むことができる。急結材は、粉末状、液体状、或いはその併用など、何れの形態も使用できる。急結材は、例えば、セメント鉱物系急結材及びアルミニウム系急結材から選ばれる1種以上の急結材である。

【0033】

セメント鉱物系急結材としては、アルミン酸カルシウム、カルシウムサルホアルミネート及びカルシウムアルミネートから選ばれる1種以上が挙げられる。

アルミニウム系急結材としては、水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバン及びアンモニウム鉄ミョウバン等を含むアルミニウム塩から選ばれる1種以上が挙げられる。

30

急結材は、強度発現の観点から、アルミン酸カルシウム、カルシウムサルホアルミネート、カルシウムアルミネート、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム及び硫酸アルミニウムから選ばれる1種以上が好ましく、カルシウムアルミネート、カルシウムサルホアルミネート及び硫酸アルミニウムから選ばれる1種以上がより好ましく、カルシウムアルミネート及び硫酸アルミニウムから選ばれる1種以上が更に好ましい。

【0034】

本発明の吹付用水硬性組成物では、上記(B)成分と急結材の混合物である吹付用水硬性組成物用添加材(以下、本発明の添加材という)を用いてもよい。該添加材は、吹付用水硬性組成物を吹付けるときに、水硬性粉体及び水を含む水硬性組成物に混合される。

40

本発明の添加材は、急結材を、強度発現の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、そして、好ましくは98質量%以下、より好ましくは96質量%以下、更に好ましくは95質量%以下含有する。

【0035】

本発明の添加材において、(B)成分の含有量と前記急結材の含有量との質量比(急結材)/(B)は、強度発現の観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.7以上、更に好ましくは1.0以上、そして、好ましくは90以下、より好ましくは70以下、更に好ましくは50以下、より更に好ましくは40以下、より更に好ましくは30以下

50

、より更に好ましくは20以下である。

【0036】

本発明の吹付用水硬性組成物が急結材を含む場合、本発明の吹付用水硬性組成物は、急結材を、該吹付用水硬性組成物に含まれる水硬性粉体100質量部に対して、強度発現の観点から、好ましくは4質量部以上、より好ましくは5質量部以上、更に好ましくは6質量部以上、より更に好ましくは7質量部以上、そして、好ましくは20質量部以下、より好ましくは18質量部以下、更に好ましくは15質量部以下含有する。

【0037】

本発明の吹付用水硬性組成物は、必要に応じて、高性能減水剤、高性能AE減水剤、AE減水剤及び流動化剤を含む減水剤、膨張材、硬化促進剤、硬化遅延剤、セメント用ポリマー、発泡剤、防水剤、防錆剤、収縮低減剤、顔料、繊維、撥水剤、白華防止剤、増粘剤等の1種又は2種以上を含有してもよい〔但し、(A)成分に相当するものを除く〕。

【0038】

<吹付工法>

本発明は、本発明の吹付用水硬性組成物を、対象表面に吹き付ける、吹付工法を提供する。

また、本発明は、水硬性粉体と、細骨材と、(A)成分と、任意に(B)成分と、水とを混合してなり、前記細骨材と(B)成分は、前記細骨材と(B)成分の合計含有量100gあたり、JIS Z 2451:2019に準じて測定されたメチレンブルーの合計吸着量が0.37mmol以上である、吹付用水硬性組成物を対象表面に吹き付ける、吹付工法を提供する。

本発明の吹付工法では、前記の吹付用水硬性組成物に急結材を混合して、急結材が混合された吹付用水硬性組成物を、対象物に吹付けてもよい。

本発明の吹付工法において、水硬性粉体、細骨材、(A)成分、(B)成分、水及び急結材の好ましい態様は、本発明の吹付用水硬性組成物において記載した態様と同じである。

本発明の吹付工法は、本発明の吹付用水硬性組成物において記載した態様を適宜適用することができる。本発明の吹付用水硬性組成物における好ましい含有量は、好ましい混合量に置き換えて本発明の吹付工法に適用することができる。

【0039】

本発明の吹付工法は、吹付用水硬性組成物と急結材とを別々に圧送し、合流混合する工法や、合流混合する手前で粉末急結材に加水してスラリー化させた急結材スラリーを、吹付用水硬性組成物に合流混合して吹付ける工法が好ましく、乾式吹付法や湿式吹付法のいずれも使用可能である。乾式吹付法としては、水硬性粉体と骨材とを混合し、空気圧送し、水と急結材を合流混合して、湿潤状態で吹付ける方法等が挙げられる。また、湿式吹付法としては、水硬性粉体、骨材、及び水を混合して混練し、空気圧送し、急結材を合流混合して吹付ける方法等が挙げられる。

【0040】

本発明の吹付工法について、具体的な例を挙げて詳細に説明する。なお、本発明の吹付工法は、この具体例になんら限定されるものではない。

本発明の吹付工法では、まず、水硬性粉体と、少なくとも細骨材を含む骨材と、(A)成分と、任意に(B)成分と、水とを混合して、吹付用水硬性組成物を製造する。

水硬性粉体、少なくとも細骨材を含む骨材、(A)成分、任意に(B)成分及び水を混合して製造された吹付用水硬性組成物は、水/水硬性粉体比(W/C)〔水硬性組成物中の水と水硬性粉体の質量百分率(質量%)〕が、ノズルへの付着抑制と粉塵低減、更には吹付用水硬性組成物の崩落を防止する強度発現の観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは65質量%以下である。

【0041】

本発明では、(A)成分を、前記吹付用水硬性組成物中の水硬性粉体に対して、粉塵低減と粘度アップによるポンプ圧送性の観点から、好ましくは0.0005質量%以上、より好ましくは0.001質量%以上、更に好ましくは0.005質量%以上、より更に好ましくは0.008質量%以上、より更に好ましくは0.010質量%以上、そして、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.8質量%以下、更に好ましくは0.6質量%以下、より更に好ましくは0.4質量%以下、より更に好ましくは0.2質量%以下混合する。

なお、(A)成分は、重量平均分子量が小さいものは比較的多い混合量、重量平均分子量が大きいものは比較的少ない混合量で実施するのが好ましい。

【0042】

10

本発明において、水硬性粉体、骨材、(A)成分、任意に(B)成分、水及びその他任意成分の混合は、公知の方法により行うことができる。例えば、水硬性粉体と水と骨材とを同時に混合する方法が挙げられる。これらの成分の混合には、パン型強制ミキサー、2軸強制ミキサー、可傾式ミキサー等の混合ミキサーを使用することができる。

【0043】

本発明では、水硬性粉体、骨材、(A)成分、任意に(B)成分及び水を混合して得た水硬性組成物に、任意に急結材を添加して、吹付用水硬性組成物を製造することができる。前記水硬性組成物と急結材との混合は、例えば、前記水硬性組成物と急結材とを空気圧送して合流混合する一般的な吹付工法で実施できる。

【0044】

20

本発明では、(B)成分を、前記吹付用水硬性組成物中の水硬性粉体100質量部に対して、ノズルへの付着抑制と粉塵低減の観点から、好ましくは0.03質量部以上、より好ましくは0.04質量部以上、更に好ましくは0.05質量部以上、そして、好ましくは7質量部以下、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下混合する。

【0045】

本発明では、(B)成分を、前記吹付用水硬性組成物中の細骨材に対して、ノズルへの付着抑制と粉塵低減の観点から、好ましくは0.010質量%以上、より好ましくは0.015質量%以上、更に好ましくは0.019質量%以上、そして、好ましくは2.70質量%以下、より好ましくは1.90質量%以下、更に好ましくは1.15質量%以下混合する。

30

【0046】

本発明では、前記急結材を用いる場合は、該急結材を、前記水硬性組成物中の水硬性粉体100質量部に対して、強度発現の観点から、好ましくは4質量部以上、より好ましくは5質量部以上、更に好ましくは6質量部以上、より更に好ましくは7質量部以上、そして、好ましくは20質量部以下、より好ましくは18質量部以下、更に好ましくは15質量部以下混合する。

【0047】

本発明の吹付工法では、このようにして調製した吹付用水硬性組成物を対象物に吹き付ける。

本発明の吹付工法は、従来の吹付設備により実施可能である。吹付設備は、吹き付けが支障なく行われればよく、例えば、前記水硬性組成物の圧送に、アリバ社製、商品名「アリバ280」等を用い、急結材の圧送にちよだ製作所製、商品名「ナトムクリート」等を用い、両者を混合して吹付用水硬性組成物を調製して吹き付けを行うことが可能である。

40

【実施例】

【0048】

表1、2に記載の吹付用水硬性組成物を調製し、下記の評価を行った。

(1) 吹付用水硬性組成物の調製

< 吹付用水硬性組成物の配合成分 >

吹付用水硬性組成物の配合成分は以下の通りである。

< 水硬性組成物 >

50

水：水道水

セメント（水硬性粉体）：太平洋セメント株式会社製普通ポルトランドセメントと住友大阪セメント製普通ポルトランドセメントとの質量比 1：1 の混合物

細骨材：京都府 城陽市産 山砂 表乾状態 比重 2.55

細骨材：千葉県 君津市産 山砂 表乾状態 比重 2.56

【0049】

< (A) 成分 >

PEO：ポリエチレンオキシド、（商品名）アルコックスシリーズ、明成化学工業（株）製

- ・ R - 1000：重量平均分子量 25～45万
- ・ E - 30：重量平均分子量 40～55万
- ・ E - 45：重量平均分子量 60～100万
- ・ E - 60：重量平均分子量 100～150万
- ・ E - 75：重量平均分子量 約200万
- ・ E - 240：重量平均分子量 約500万
- ・ E - 300：重量平均分子量 約700万

10

なお、表中、PEO（ポリエチレンオキシド）の種類の欄に記載された記号は、製品名であり、重量平均分子量はカタログ値である。

【0050】

(A) 成分の 2.0 質量%水溶液及び 0.5 質量%水溶液の粘度は、B 型粘度計を用い、25、No. 2 ローター、30 rpm、1 分後の条件で測定した。No. 2 ローターでの測定で 1000 mPa・s を超える場合は No. 3 ローターを用いて上記の条件と同様の条件（25、30 rpm、1 分後）で測定した。

20

2.0 質量%水溶液において、No. 3 ローターの測定レンジ上限の 4000 mPa・s を超えて測定が不可となった場合は、表 2 には「4000 超」と記載した。

また、この濃度領域ではポリエチレンオキシドは濃度が低くなると水溶液粘度が小さくなる傾向があるので、2.0 質量%水溶液の粘度が 410 mPa・s 以下の場合は、0.5 質量%水溶液の粘度は 410 mPa・s 以下と判断し、0.5 質量%水溶液の粘度は測定しなかった。すなわち、2.0 質量%水溶液の粘度が 410 mPa・s 以下のポリエチレンオキシドは、0.5 質量%水溶液の粘度は 410 mPa・s 以下の要件を満たす。

30

なお、E - 45 の 2.0 質量%水溶液に異なる粘度が存在するのは、E - 45 のロットが異なることによるものである。

【0051】

< (B) 成分：粘土鉱物 >

ベントナイト A：ベントナイト、クニゲル GS、クニミネ工業株式会社製、膨潤度 33 mL / 2 g

ベントナイト B：ベントナイト、TB - 250、（株）立花マテリアル製、膨潤度 14 mL / 2 g

【0052】

粘土鉱物の膨潤度は、日本ベントナイト工業会 JBAS104:77 のベントナイト（粉状）の膨潤試験方法に従って測定した。すなわち水分 8.0 質量%に調整した試料 2.0 g を、蒸留水 100 mL を入れた 100 mL の共栓メスシリンダーに約 10 回に分けて加えた。このとき、前の添加物がメスシリンダー底に沈着してから次の添加を行った。24 時間放置するとき、メスシリンダー底部の試料の塊が膨潤した見掛けの体積をメスシリンダーの目盛から読み膨潤度（mL / 2 g）とした。

40

【0053】

(2) メチレンブルー吸着量の測定

細骨材及び (B) 成分のメチレンブルー吸着量は、日本工業規格（JIS Z 2451：2019）に従って下記の方法により測定した。メチレンブルー（分子量 374、富士フイルム和光純薬（株））1.87 g をイオン交換水 500 mL に溶解し、メチレンブル

50

ーの 10 mmol/L 水溶液を調製した。また、ピロリン酸ナトリウム・ 10 水和物（分子量 446 、シグマアルドリッチ社製） 1.68 g をイオン交換水 500 mL に溶解し、ピロリン酸ナトリウムの 0.2 質量％水溶液を調製した。

< 試薬 >

メチレンブルー（分子量 374 ）の 10 mmol/L 水溶液

ピロリン酸ナトリウム（ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ）の 0.2 質量％水溶液

< 操作方法 >

100 mL のスクリー管に、細骨材及び（Ｂ）成分を 20 g 程度入れ、これにピロリン酸ナトリウムの 0.2 質量％水溶液を 50 g 加えた。この混合物を超音波洗浄機（ ASUCLEANER 、 ASU-3 、アズワン（株））で 30 分分散した。

10

分散した混合物に、 10 mmol/L メチレンブルー水溶液を滴下し、所定量滴下するごとにスクリー管に蓋をして手でシェイクし、ポリエチレン製のスポイト（ポリスポイド）を用いて、上澄み液から該混合物の一部を吸い上げる紙に滴下した。上澄み液は、ろ紙に直径 10 mm 程度のスポットが形成される程度に滴下した。この操作をスポットの周囲にハローが確認されるまで繰り返した。ハローが確認されたら、ハローの幅が 2 mm を超えたことをもって滴定の終点とした。

そして、細骨材及び（Ｂ）成分の質量と、終点までに滴下された 10 mmol/L の溶液メチレンブルー水溶液の合計添加量と、に基づいて、細骨材と（Ｂ）成分の合計含有量 100 g あたりのメチレンブルー合計吸着量を算出した。

具体的には、滴定量（ L ）とメチレンブルー水溶液濃度（ 10 mmol/L ）の積を、細骨材及び（Ｂ）成分の混合物 100 g あたりに換算して、メチレンブルー合計吸着量（ mmol ）を算出した。

20

【0054】

吹付用水硬性組成物の作製には、「 JIS R 5201 セメントの物理試験方法」に規定されるモルタルミキサーを使用した。

モルタルミキサーの練鉢に水硬性粉体を 400 g 、細骨材を 1054 g 、ポリエチレンオキシド及び粘土鉱物を表 1、2 の記載量加え低速で 10 秒攪拌後に水を 240 g 加えて更に 2 分攪拌し、吹付用水硬性組成物を得た。

比較例 1 - 6、1 - 7、実施例 1 - 10、1 - 11 は、 AE 減水剤（花王（株）社製マイテイ 1000S ）を、セメント 100 重量部に対して 1.0 重量部、予め水に添加し水を 168 g として使用した。

30

【0055】

（３）評価

（３ - １）粉塵量の評価

得られた吹付用水硬性組成物 1500 g を、図 1 に示す粉粒体搬送装置 1（プレスライダー、型番 K-20 、株式会社プレス社製）を用いて、粉粒体搬送装置 1 の噴射口 2 から 18 cm 離れた木板 3 に噴射した。

木板 3 は、樹脂製の箱 4 の内に設けた。箱 4 は、木板 3 が備えられる内壁 4 a と内壁 4 a に対向した開口部 4 b を有しており、この開口部 4 b に開口部 4 b を閉塞する蓋部 4 c を備えた。蓋部 4 c に、粉粒体搬送装置 1 の噴射口 2 が挿通される開口部 4 d を形成し、この開口部 4 d に噴射口 2 を挿通して粉粒体搬送装置 1 を備えた。また、蓋部 4 c に、フィルタ 6 が備えられる開口部 4 e を形成し、コンプレッサ 5 から粉粒体搬送装置 1 にエアを供給し、該エアを噴射口 2 から箱 4 内に噴射し、フィルタ 6 を通して箱 4 の外に排出した。

40

粉粒体搬送装置 1 に接続されたコンプレッサ 5 の圧力は 0.6 MPa 、噴射口 2 の開口部の口径 ϕ は 2 cm であった。また、フィルタ 6 として、キッチンペーパー（エリエール超吸収キッチンタオル、大王製紙（株）製）を 1 枚用いた。

粉塵が付着したキッチンペーパー（フィルタ 6）を目視で観察し、下記の評価基準に基づいて粉塵量を評価した。数値が高いほど、粉塵量が低減されているといえる。

[評価基準]

50

- 1：全体が明確に灰色に着色している。
- 2：全体又は一部が薄く灰色に着色している。
- 3：全く着色していない

【 0 0 5 6 】

また、吹付用水硬性組成物の吹付作業を行った後、粉塵が付着したキッチンペーパー（フィルタ6）の中心部の明度（ L^* 値）を色差計（TES - 135 A、株式会社佐藤商事製）を用いて測定した。なお、キッチンペーパーの明度を測定する際、測定台の影響を低減するため、コピー用紙3枚を重ねた上にキッチンペーパーを載せてキッチンペーパーの明度を測定した。 L^* 値が高いほど粉塵量が低減されているといえ、例えば、（A）成分及び（B）成分を含有しない吹付用水硬性組成物の L^* 値は74.8であるので、80.10以上であると粉塵量が低減されていると判断しうる。更にキッチンペーパーの目視観察結果を総合すると、 L^* 値は、好ましくは84.0以上、より好ましくは86.0以上であると粉塵量がより低減されていると判断しうる。

10

【 0 0 5 7 】

（ 3 - 2 ）ノズル付着率の評価

前記（ 3 - 1 ）粉塵量の評価において、吹付用水硬性組成物の吹付作業を行った後、箱4内に吹き付けられた吹付用水硬性組成物の質量を計測し、下記式（ 1 ）に基づいて、ノズル付着率を算出した。ノズル付着率が低いほど、配管やノズルへの付着性が抑制されているといえ、例えば、（A）成分及び（B）成分を含有しない吹付用水硬性組成物のノズル付着率は13.1質量%であり、ノズル付着率が13.0質量%未満であると付着性が抑制されていると判断しうる。

20

ノズル付着率（質量%）＝ $100 \times \{ (\text{吹付用水硬性組成物の投入量}) - (\text{箱4内に吹き付けられた吹付用水硬性組成物の質量}) \} / (\text{吹付用水硬性組成物の投入量})$ （ 1 ）

【 0 0 5 8 】

30

40

50

【表 1】

吹付用水硬性組成物																評価						
水硬性組成物 (質量部)					添加剤					W/C比 ^{※3} (質量%)					MB吸着量 ^{※4} (mmol)		ノズル 付着率 (%)		粉塵量		粉塵量 色差 L*値	
					(A)PEO(ポリエチレンオキシド)			(B)粘土鉱物														
セメント		細骨材		水	種類 (製品名)	2.0%水溶液 の粘度 (mPa・s)	0.5%水溶液 の粘度 (mPa・s)	添加量 ^{※1} (セメント×%)	粘土鉱物種	添加量 ^{※1} (セメント×%)	添加量 ^{※2} (細骨材×%)											
比較例	1-1	400	城陽	1054	240	—	—	—	—	—	—	—	60	0.35	13.1	1	74.8					
	1-2	400	城陽	1054	240	—	—	—	ベントナイトA	1.00	0.380	—	60	0.57	23.1	1	80.0					
	1-3	400	城陽	1054	240	E-45	407	—	—	0.05	—	—	60	0.35	13.4	2	83.4					
	1-4	400	城陽	1054	240	E-45	407	—	—	0.1	—	—	60	0.35	15.7	3	90.0					
	1-5	400	城陽	1054	240	E-45	407	—	—	0.1	0.008	0.008	60	0.36	14.1	3	90.5					
	1-6	400	城陽	1054	168	—	—	—	ベントナイトA	0.5	0.190	0.190	42	0.46	21.4	1	81.5					
	1-7	400	城陽	1054	168	E-30	81	—	—	0.05	—	—	42	0.35	14.5	3	88.2					
実施例	1-1	400	城陽	1054	240	E-45	407	—	—	0.05	0.019	0.019	60	0.37	12.1	2	84.5					
	1-2	400	城陽	1054	240	E-45	407	—	—	0.1	0.019	0.019	60	0.37	12.2	3	90.8					
	1-3	400	城陽	1054	240	E-45	407	—	—	0.1	0.038	0.038	60	0.38	12.3	3	90.9					
	1-4	400	城陽	1054	240	E-45	407	—	—	0.1	0.190	0.190	60	0.46	10.7	3	89.7					
	1-5	400	城陽	1054	240	E-45	407	—	—	0.1	0.380	0.380	60	0.57	10.8	2	84.4					
	1-6	400	城陽	1054	240	E-45	407	—	—	0.1	0.760	0.760	60	0.79	12.3	2	84.3					
	1-7	400	城陽	1054	240	E-45	407	—	—	0.1	0.760	0.760	60	0.99	8.7	3	89.4					
	1-8	400	城陽	1054	240	E-45	407	—	—	0.1	1.140	1.140	60	1.31	8.5	3	86.8					
	1-9	400	君津	1054	240	E-45	407	—	—	0.1	—	—	60	1.00	11.8	2	85.4					
	1-10	400	城陽	1054	168	E-30	81	—	—	0.05	0.190	0.190	42	0.46	11.3	3	87.5					
	1-11	400	君津	1054	168	E-30	81	—	—	0.05	—	—	42	1.00	12.2	3	86.2					

【 0 0 5 9 】

【表 2】

吹付用水硬性組成物																	評価				
水硬性組成物 (質量部)				添加剤						(A)PEO(ポリエチレンオキシド)				W/C比※ ³ (質量%)		MB吸着量※ ⁴ (mmol)		ノズル 付着率 (%)		粉塵量 粉塵量 色差 J*値	
セメント	細骨材		水	種類 (製品名)	2.0%水溶液 の粘度 (mPa・s)		0.5%水溶液 の粘度 (mPa・s)		添加量※ ¹ (セメント×%)		(B)粘土鉱物		添加量※ ¹ (セメント×%)	添加量※ ² (細骨材×%)	60	0.46	10.4	3	89.6		
	産地																				
2-1	400	城陽	1054	240	R-1000	25	—	0.1	ベントナイトA	0.5	0.190	60	0.46	10.4	3	89.6					
2-2	400	城陽	1054	240	E-30	81	—	0.1	ベントナイトA	0.5	0.190	60	0.46	10.8	3	89.3					
2-3	400	城陽	1054	240	E-30	81	—	0.2	ベントナイトA	0.5	0.190	60	0.46	10.4	3	90.5					
2-4	400	城陽	1054	240	E-45	177	—	0.1	ベントナイトA	0.5	0.190	60	0.46	10.7	3	90.0					
2-5	400	城陽	1054	240	E-45	233	—	0.1	ベントナイトA	0.5	0.190	60	0.46	10.4	3	88.9					
2-6	400	城陽	1054	240	E-60	3200	15	0.1	ベントナイトA	0.5	0.190	60	0.46	10.3	3	89.1					
2-7	400	城陽	1054	240	E-75	4000超	58	0.01	ベントナイトA	0.5	0.190	60	0.46	11.0	3	90.2					
2-8	400	城陽	1054	240	E-240	4000超	215	0.01	ベントナイトA	0.5	0.190	60	0.46	10.9	3	89.5					
2-9	400	城陽	1054	240	E-300	4000超	310	0.001	ベントナイトA	0.5	0.190	60	0.46	10.1	3	89.1					

10

20

30

40

【0060】

表 1、2 において、(A) 成分及び (B) 成分の添加量¹ (セメント×%)、(B) 成分の添加量² (細骨材×%)、W / C 比³、MB 吸着量⁴ は、それぞれ以下の値を示す。

1：(A) 成分又は (B) 成分の添加量 (セメント×%) は、セメント (C) に対する (A) 成分又は (B) 成分の質量百分率 (セメント×質量%) を示す。

2：(B) 成分の添加量 (細骨材×%) は、細骨材に対する (B) 成分の質量百分率 (細骨材×質量%) を示す。

3：W / C 比は、吹付用水硬性組成物中のセメント (C) に対する水 (W) の割合を質

50

量百分率（質量％）で示す。

4：M B 吸着量は、細骨材と（ B ）成分の合計混合物 1 0 0 g あたりの、細骨材のメチレンブルー吸着量と（ B ）成分のメチレンブルー吸着量の合計吸着量である。

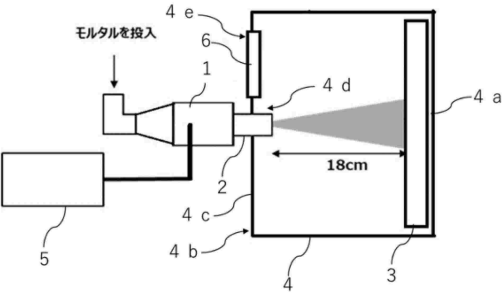
【符号の説明】

【 0 0 6 1 】

- 1 粉粒体搬送装置
- 3 木板
- 4 箱
- 4 c 蓋部
- 6 フィルタ

【 図 面 】

【 図 1 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

会社研究所内

F ターム (参考) 2D155 BA06 DB00 LA10
 4G112 PA02 PA06 PB36 PC08