

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



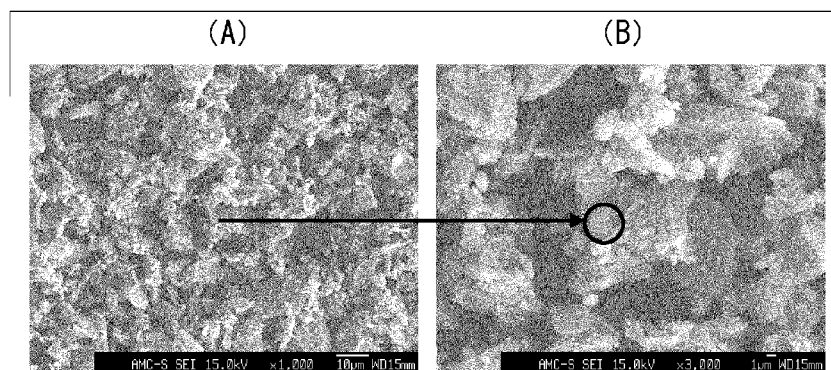
(10) 国際公開番号

WO 2017/171006 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 22/08 (2006.01) C04B 22/14 (2006.01)
C04B 22/10 (2006.01) C04B 24/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013604
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 31 日(31.03.2017)
- (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 2016-073415 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016) JP
特願 2017-060980 2017 年 3 月 27 日(27.03.2017) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 神谷 清志 (KAMITANI Kiyoshi); 〒3688504 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬 2 2 7 0 番地 三菱マテリアル株式会社 セメント研究所内 Saitama (JP). 徳永 健二(TOKUNAGA Kenji); 〒3688504 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬 2 2 7 0 番地 三菱マテリアル株式会社 セメント研究所内 Saitama (JP). 田原 英男(TAWARA Hideo); 〒3688504 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬 2 2 7 0 番地 三菱マテリアル株式会社 セメント研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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: RAPID-HARDENING ADMIXTURE AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 速硬性混和材およびその製造方法



(57) Abstract: A rapid-hardening admixture that is for accelerating the hardening of a cement composition, and a production method for the rapid-hardening admixture. The rapid-hardening admixture is characterized by including calcium aluminate, an inorganic sulfate, and a setting regulator, the average particle diameter of the calcium aluminate being 8-100 µm, and the average particle diameter of the setting regulator being 5 µm or less.

(57) 要約: セメント組成物の硬化を速めるための速硬性混和材およびその製造方法であって、速硬性混和材は、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩と凝結調整剤を含み、前記カルシウムアルミネートの平均粒子径が 8 µm 以上 100 µm 以下の範囲にあり、前記凝結調整剤の平均粒子径が 5 µm 以下であることを特徴とする。

WO 2017/171006 A1

明 細 書

発明の名称：速硬性混和材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セメント組成物の硬化を速めるための速硬性混和材およびその製造方法に関する。

本願は、2016年3月31日に、日本に出願された特願2016-073415号、及び2017年3月27日に、日本に出願された特願2017-060980号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] セメント組成物用の速硬性混和材として、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩とを組み合わせた混和材が知られている。しかし、このカルシウムアルミネートと無機硫酸塩とを組み合わせた速硬性混和材は、セメント組成物の硬化を促進する作用が強く、この速硬性混和材を含むセメント組成物は、水を加えてからセメントが凝結を開始するまでの時間（凝結始発時間）が短く、可使時間を十分に確保することが難しいという問題があった。このため、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩とを組み合わせた混和材では、セメント組成物の凝結始発時間を調整するために、凝結開始調整剤を加えることが行なわれている。凝結開始調整剤としては、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムが用いられている。

[0003] 特許文献1には、カルシウムアルミネート対無機硫酸塩の重量比が1対0.5～3からなる急硬成分を15～35重量%含有してなる急硬セメントを主成分とし、内割重量で、アルミン酸ナトリウム0.2～3%、無機炭酸塩0.2～5%、およびオキシカルボン酸類0.1～2%を含有してなる超速硬セメント組成物が開示されている。

[0004] 特許文献2には、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩と凝結調整剤を含むカルシウムアルミネート系の速硬性混和材において、凝結調整剤としてアルミン酸ナトリウム、無機炭酸塩及びカルボン酸類を用い、これら凝結調整

剤のうちの少なくとも一種について、粒度構成を、平均粒径 $45\ \mu\text{m}$ を越えかつ $90\ \mu\text{m}$ 以下の第1粒子 $10\sim45$ 質量%と、平均粒径 $90\ \mu\text{m}$ を越えかつ $150\ \mu\text{m}$ 以下の第2粒子 $30\sim70$ 質量%と、平均粒径 $150\ \mu\text{m}$ を越えかつ $500\ \mu\text{m}$ 以下の第3粒子 $5\sim30$ 質量%とを含み、かつ前記第2粒子を前記第1粒子より多く含むとともに前記第3粒子より多く含むようにすることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特公平3-41420号公報

特許文献2：特許第3912425号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、速硬性混和材を含むセメント組成物は、可使時間を安定して十分に確保できること、すなわち凝結始発時間が安定して長く、水を加えてから硬化反応が進行するまでの間の流動性が高いことが要求される。また、施工作業の終了後は早期に硬化して高い強度（圧縮強度）が発現すること、すなわち初期強度発現性に優れることが要求される。

[0007] しかしながら、特許文献1に開示されている超速硬セメント組成物では、若材齢（材齢3時間程度）での圧縮強度を低下させずに、可使時間を60分程度と長く確保することが難しく、またセメント組成物の硬化体に斑点の発生が認められ、この部分が欠陥となって長期的な強度も低下する不具合があった。また、環境温度により凝結時間が大きく異なり、工事現場での作業性に劣るという課題があった。

[0008] また、特許文献2に開示されたカルシウムアルミネート系の速硬性混和材は、添加するアルミン酸ナトリウム、無機炭酸塩、カルボン酸類の粒度構成を規定することにより、セメントと当該混和材を混合して使用した超速硬セメント組成物について、初期強度発現性と凝結始発時間の環境温度依存性を

改善している。しかしながら、この特許文献2に記載の速硬性混和材を混合した超速硬セメント組成物は、3ヶ月程度の期間保存したときに、凝結時間が製造直後に比べ大きく変化し、また初期強度発現性が低下することがあった。

[0009] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、セメント組成物に添加することによって、速硬性セメント組成物の環境温度による凝結始発時間の変動をさらに小さく、また水を加えてから硬化反応が進行するまでの間の流動性を高く、かつ初期強度発現性を向上させることができ、さらに速硬性セメント組成物を長期間保存してもその効果を安定して維持することができる速硬性混和材およびその製造方法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] 上記の課題を解決するために、本発明の発明者等は鋭意検討した結果、カルシウムアルミネートからなるクリンカーと、凝結調整剤（無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウム、および硫酸ナトリウムのうちの1つ以上）とを混合粉砕して、カルシウムアルミネートの平均粒子径が $8\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲にあり、凝結調整剤の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下にある混合粉砕物を得て、この得られた混合粉砕物に無機硫酸塩を加えることによって、速硬性セメント組成物の環境温度による凝結始発時間の変動をさらに小さく、また水を加えてから硬化反応が進行するまでの間の流動性を高く、かつ初期強度発現性を向上させることができ、さらに速硬性セメント組成物を長期間保存してもその効果を安定して維持することができる速硬性混和材を得ることが可能となるとの知見を得た。

[0011] 本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の速硬性混和材は、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩と凝結調整剤とを含み、前記カルシウムアルミネートの平均粒子径が $8\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲にあり、前記凝結調整剤の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴としている。

[0012] 本発明の速硬性混和材によれば、凝結調整剤は平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下で

あり、カルシウムアルミネート（平均粒子径： $8\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲）と比較して、微細であるため水に溶解しやすい。このため、本発明の速硬性混和材が添加された速硬性セメント組成物に水を加えると、広い温度範囲において安定して凝結調整剤が水に速やかに溶解して、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、環境温度による凝結始発時間の変動が小さくなる。また、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、速効性セメント組成物の凝結始発時間が安定して長くなり、水を加えた後の流動性が高くなる。一方、凝結調整剤による凝結調整作用が終了した後は、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩とによるセメントの硬化促進作用が発揮されるので、速硬性セメント組成物の初期強度発現性を向上させることができる。さらに、凝結調整剤は微細な粒子として、速硬性混和材中に分散されているので、本発明の速硬性混和材が添加された速硬性セメント組成物を長期間保存しても、凝結調整剤が偏析して、凝結調整剤の含有量が不均一となることが起こりにくい。このため、長期間保存しても上記の速硬性混和材による効果を安定に維持することができる。

[0013] ここで、本発明の速硬性混和材においては、前記カルシウムアルミネートは、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ 及び $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群より選択される一つ以上の組成を有し、ガラス化率が80%以上であることが好ましい。

この場合、カルシウムアルミネートが上記の組成を有し、かつガラス化率が上記の範囲にあるので、速硬性セメント組成物の硬化体の圧縮強度を低下させずに、速硬性セメント組成物の初期強度発現性を確実に向上させることができる。また、速硬性セメント組成物の硬化体に斑点が発生するのを防止できる。

[0014] また、本発明の速硬性混和材においては、無機硫酸塩は、ブレーン比表面積が $8000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上の無水石膏であることが好ましい。

この場合、無機硫酸塩が、ブレーン比表面積が上記の範囲とされている無機石膏であるので、速硬性セメント組成物の硬化体の圧縮強度を低下させず

に、速硬性セメント組成物の初期強度発現性を確実に向上させることができる。また、速硬性セメント組成物の硬化体に斑点が発生するのを防止できる。

[0015] さらに、本発明の速硬性混和材においては、凝結調整剤は、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウム、および硫酸ナトリウムのうちの1つ以上を含むことが好ましい。

この場合、凝結調整剤が上記の物質を1つ以上含むので、環境温度による速硬性セメント組成物の凝結始発時間の変動を確実に小さくすることができる。

[0016] またさらに、本発明の速硬性混和材においては、前記カルシウムアルミネート100質量部に対して、前記無機硫酸塩を50質量部以上200質量部以下の範囲にて含み、前記凝結調整剤を0.1質量部以上10質量部以下の範囲にて含むことが好ましい。

この場合、カルシウムアルミネート100質量部に対する無機硫酸塩の含有量が50質量部以上200質量部以下の範囲とされているので、セメントの速硬性を向上させる効果が高くなり、速硬性セメント組成物の初期強度発現性をより確実に向上させることができる。また、カルシウムアルミネート100質量部に対する凝結調整剤の含有量が0.1質量部以上10質量部以下の範囲とされているので、環境温度による凝結始発時間の変動をより確実に小さくすることができる。

[0017] 本発明の速硬性混和材の製造方法は、カルシウムアルミネートを含むクリンカーと凝結調整剤とを混合粉砕して混合粉砕物を調製する工程と、得られた混合粉砕物と、無機硫酸塩とを混合する工程と、を備えることを特徴としている。

本発明の速硬性混和材の製造方法によれば、カルシウムアルミネートのクリンカーは硬度が高いため、このカルシウムアルミネートのクリンカーと凝結調整剤とを混合粉砕することによって、凝結調整剤が選択的に粉砕されて微粒子となり、この微粒子が一次粒子もしくはそれに近い凝集粒子として、

カルシウムアルミネートの表面に付着した状態で分散されている混合粉砕物を得ることができる。この混合粉砕物中の凝結調整剤は、カルシウムアルミネートと比較して、微細であるため水に溶解しやすい。このため、本発明の製造方法によって得られた速硬性混和材が添加された速硬性セメント組成物に水を加えると、広い温度範囲において安定して凝結調整剤が水に速やかに溶解して、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、環境温度による凝結始発時間の変動が小さくなる。また、凝結調整作用が早期に発揮されることによって、凝結始発時間が安定して長くなり、注水直後の流動性が向上する。さらに、長期間保存しても凝結調整剤が偏析して、凝結調整剤の含有量が不均一となることが起こりにくい。このため、長期間保存しても上記の速硬性混和材による効果を安定に維持することができる。

[0018] ここで、本発明の速硬性混和材の製造方法においては、前記混合粉砕前の前記カルシウムアルミネートを含むクリンカーの平均粒子径が1 mm以上30 mm以下の範囲にあり、前記混合粉砕前の前記凝結調整剤の粒子径が150 μ m以上500 μ m以下の範囲にあって、前記混合粉砕を、前記混合粉砕物のブレン比表面積が3000 cm^2/g 以上5500 cm^2/g 以下の範囲となるまで行うことが好ましい。

この場合、カルシウムアルミネートを含むクリンカーと凝結調整剤とが十分に混合粉砕されるので、凝結調整剤が一次粒子もしくはそれに近い微粒子として、カルシウムアルミネートの表面に付着した状態で分散されている混合粉砕物を確実に得ることができる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、セメント組成物に添加することによって、速硬性セメント組成物の環境温度による凝結始発時間の変動をさらに小さく、また水を加えてから硬化反応が進行するまでの間の流動性を高く、かつ初期強度発現性を向上させることができ、さらに速硬性セメント組成物を長期間保存してもその効果を安定して維持することができる速硬性混和材およびその製造方法を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例1で製造したカルシウムアルミネートクリンカーと凝結調整剤との混合粉砕物の走査型電子顕微鏡画像であり、(A)は装置倍率1000倍の画像で、(B)は装置倍率3000倍の画像である。

[図2] (A)は、図1(B)の丸で囲まれた領域を拡大した走査型電子顕微鏡画像であり、(B)はその画像に写された粒子を元素分析して得たナトリウムのEPMAマッピング画像である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本発明の実施形態について説明する。

本実施形態である速硬性混和材は、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩と凝結調整剤とを含む。カルシウムアルミネートは、平均粒子径が $8\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲とされている。凝結調整剤は平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下とされている。

カルシウムアルミネートは、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ 及び $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群より選択される一つ以上の組成を有し、ガラス化率が80%以上である。無機硫酸塩は、ブレン比表面積が $8000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上の無水石膏である。凝結調整剤は、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウム、硫酸ナトリウムおよび硫酸アルミニウムのうちの1つ以上を含む。

カルシウムアルミネートと無機硫酸塩と凝結調整剤の配合量は、カルシウムアルミネート100質量部に対して、無機硫酸塩を50質量部以上200質量部以下の範囲、前記凝結調整剤を0.1質量部以上10質量部以下の範囲とされている。

上述のように、速硬性混和材の材料およびその配合量を規定した理由について以下に説明する。

[0022] (カルシウムアルミネート)

カルシウムアルミネートは、速硬性セメント組成物の使用時において水に接したときにカルシウムイオンとアルミニウムイオンを溶出し、これらと無

機硫酸塩から溶出される硫酸イオンとを反応させて、針状結晶のエトリングイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) あるいはモノサルフェイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) などの水和物を生成させることによって、その速硬性セメント組成物の初期強度発現性を向上させる作用を有する。カルシウムアルミネートからのカルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が小さくなりすぎると、硫酸イオンとの反応性が悪くなり、速硬性セメント組成物の初期強度発現性が低下するおそれがある。一方、カルシウムアルミネートからのカルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が大きくなりすぎると、硫酸イオンとの反応性が高くなり、速硬性セメント組成物の凝結始発時間が速くなりすぎて、凝結調整剤を使用しても凝結始発時間を調整しにくく、可使時間を十分に確保することが困難となるおそれがある。

このため、本実施形態では、カルシウムアルミネートの平均粒子径（平均一次粒子径）を $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲に設定している。カルシウムアルミネートの平均粒子径が $8\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、カルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が大きくなりすぎて、速硬性セメント組成物の凝結始発時間を調整しにくくなるおそれがある。一方、カルシウムアルミネートの平均粒子径が $100\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、カルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が小さくなりすぎて、速硬性セメント組成物の初期強度発現が低下するおそれがある。

[0023] 速硬性混和材中に含まれるカルシウムアルミネートの平均粒子径は、例えば、SEM（走査型電子顕微鏡）とEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）とを用いて測定することができる。すなわち、速硬性混和材のSEM画像とEPMAによる元素分析によって検出された元素の結果から、速硬性混和材に含まれているカルシウムアルミネートの粒子を特定し、カルシウムアルミネートとして特定された粒子について、粒子径をSEM画像から計測し、その平均値を求めることによって測定することができる。EPMAによる元素分析によりカルシウムとアルミニウムのみが検出された粒子は、カ

ルシウムアルミネートの粒子として特定できる。

[0024] また、本実施形態では、カルシウムアルミネートとして、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ 及び $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群より選択される一つ以上の組成を有し、ガラス化率が80%以上であるものを使用する。ガラス化率は、80%以上98%以下であることが好ましく、特に90%以上98%以下であることが好ましい。上記の組成とガラス化率とを有するカルシウムアルミネートは、カルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が大きく、反応性が高いので、速硬性セメント組成物の初期強度発現性を確実に向上させることが可能となる。

ガラス化率は、カルシウムアルミネート中のガラス構造が示す割合であり、通常、偏光顕微鏡によるポイントカウント法や粉末X線回折／リートベルト解析により求めることができる。

本実施形態では、カルシウムアルミネートのサンプルを、偏光顕微鏡を用いて結晶化部分とガラス化部分をポイントカウントし、全ポイント数におけるガラス化部分のポイント数の割合を算出した。具体的には、カルシウムアルミネートクリンカーを粉砕し、 $62 \sim 105 \mu\text{m}$ の粒子を篩別し、400～500個の粒子について、浸液にブロムナフタレンを用い、偏光顕微鏡によりガラス粒子と結晶粒子とを区別し、全粒に対する計数比で算出した。

[0025] カルシウムアルミネートは、ブレーン比表面積が $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $5500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。ブレーン比表面積が $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であることにより、カルシウムアルミネートが水と接したときに、カルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が大きくなり、無機硫酸塩から溶出する硫酸イオンとの反応性が高まるので、速硬性セメント組成物の初期強度発現性をより確実に向上させることが可能となる。一方、ブレーン比表面積が $5500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であるので、カルシウムアルミネートが水と接したときに、カルシウムイオンとアルミニウムイオンの溶出速度が過度に大きくなることが避けられ、硫酸イオンとの反応性が高くなりすぎるのが抑えられる。

なお、ブレン比表面積は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に記載のブレン空気透過装置を用いた比表面積試験で測定するものとする。

[0026] (無機硫酸塩)

速硬性混和材に含まれる無機硫酸塩は、速硬性セメント組成物の使用時において、水と接すると硫酸イオンを溶出し、これとカルシウムアルミネートから溶出するカルシウムイオン、アルミニウムイオンとを反応させて、針状結晶のエトリンガイトあるいはモノサルフェイトなどの水和を生成することによって、速硬性セメント組成物の初期強度発現性を向上させる作用を有する。

無機硫酸塩からの硫酸イオンの溶出速度が遅いと、カルシウムアルミネートから溶出するカルシウムイオン、アルミニウムイオンとの反応性が悪くなり、凝結開始から硬化するまでの時間が長くなり、速硬性セメント組成物の初期強度発現性が悪くなる。このため、本実施形態では、無機硫酸塩として、ブレン比表面積が $8000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上の無水石膏を使用する。上記のブレン比表面積を有する無水石膏は、硫酸イオンの溶出速度が大きく、カルシウムアルミネートから溶出するカルシウムイオン、アルミニウムイオンとの反応性が高いので、速硬性セメント組成物の初期強度発現性を確実に向上させることが可能となる。無水石膏のブレン比表面積は $12000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。ブレン比表面積が大きくなりすぎると、硫酸イオンの溶出速度が大きくなり過ぎて、カルシウムイオンとアルミニウムイオンとの反応性が過度に高くなるので、凝結開始から硬化するまでの時間が短くなり、凝結調整剤を使用しても可使時間を十分に確保することが困難となるおそれがある。

[0027] 無機硫酸塩として使用する無水石膏は、特にII型無水石膏であることが好ましい。無水石膏（特にII型無水石膏）は、カルシウムアルミネートとの反応性が高いので、速硬性セメント組成物硬化体の初期強度発現性をより確実に向上させることが可能となる。

[0028] (凝結調整剤)

凝結調整剤は、速硬性セメント組成物の使用時において、速硬性セメント組成物に水を加えてからセメントの凝結が開始するまでの時間を調整する作用、すなわちセメントの硬化時間を遅延させる作用を有する。凝結調整剤によって、セメントの硬化時間が遅延されることによって、速硬性セメント組成物に水を加えてからセメントの硬化反応が進行するまでの間の速硬性セメント組成物の流動性が向上する。

凝結調整剤によるセメントの硬化時間の遅延作用は、凝結調整剤が水に溶解し、カルシウムアルミネートから溶出したカルシウムイオンやアルミニウムイオンとキレート反応して、カルシウムアルミネートの表面に皮膜を形成することによって、カルシウムアルミネートからのカルシウムイオンやアルミニウムイオンの溶出が一時的に抑制されることにより発現すると考えられる。ただし、カルシウムアルミネートの表面に形成される皮膜は、極めて薄いため、比較的短時間で溶解して消失する。そして、この被膜が消失した後は、カルシウムアルミネートからのカルシウムイオン、アルミニウムイオンの再溶出が始まって、モルタルの硬化反応が進行する。

[0029] 本実施形態では、凝結調整剤は平均粒子径（平均一次粒子径）が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子とされている。このため、比較的広い温度範囲において、凝結調整剤を水に速やかに溶解させることができる。凝結調整剤の平均粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、凝集粒子を形成し易くなるおそれがある。

[0030] 凝結調整剤は、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウム、および硫酸ナトリウムのうちの1つ以上を含む。これらの薬剤は水に溶解しやすいので、凝結調整剤としてこれらの薬剤を含むことによって、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮され、速硬性セメント組成物の環境温度による凝結始発時間の変動をより確実に小さくすることができる。また、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、速硬性セメント組成物の凝結始発時間が安定して長くなるとともに、水を加えた後の流動性がよ

り高くなる。

[0031] 無機炭酸塩は、アルカリ金属の炭酸塩あるいは炭酸水素塩であることが好ましい。無機炭酸塩の例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウムが挙げられる。これらの無機炭酸塩は、1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を組合せて使用してもよい。オキシカルボン酸の例としては酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、マレイン酸が挙げられる。これらのオキシカルボン酸は、1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を組合せて使用してもよい。

凝結調整剤は、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムのうちの2つ以上を組合せて使用することが好ましい。2つ以上の組合せは、無機炭酸塩、オキシカルボン酸およびアルミン酸ナトリウムの3つの組合せが好ましく、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムの4つの組合せがより好ましい。なお、凝結調整剤を2つ以上の組合せとする場合は、少なくとも一つの凝結調整剤の平均粒子径が5 μm 以下の微粒子とされていればよい。

[0032] 上記の凝結調整剤の中で、硫酸ナトリウムは、水に対する溶解速度が特に速い。このため、硫酸ナトリウムは、水を加えた後の速硬性セメント組成物の流動性を向上させる効果が高い。また、硫酸ナトリウムは、広い温度範囲で水に溶解し易いので、水を加えた後の速硬性セメント組成物の凝結始発時間に対する温度依存性を小さくする効果もある。

[0033] 凝結調整剤の微粒子は、一次粒子もしくはそれに近い凝集粒子として速硬性混和材中に分散していることが好ましい。凝結調整剤が一次粒子もしくはそれに近い凝集粒子として分散していると、水への溶解速度が向上して、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、環境温度による凝結始発時間の変動を確実に小さくできる。また、微細な凝結調整剤の粒子は、カルシウムアルミネートの表面に付着していることが好ましい。この場合は、凝結調整剤がカルシウムアルミネートよりも先に水と接触するので溶解し

易くなり、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、環境温度による凝結始発時間の変動をさらに確実に小さくできる。

[0034] 凝結調整剤の平均粒子径は、例えば、SEMとEPMAとを用いて測定することができる。すなわち、速硬性混和材のSEM画像とEPMAによる元素分析によって検出された元素の結果から、速硬性混和材に含まれている凝結調整剤の粒子を特定し、凝結調整剤として特定された粒子について、粒子径をSEM画像から計測し、その平均値を求めることによって測定することができる。例えば、EPMAによる元素分析によりナトリウムのみが検出された粒子は、炭酸ナトリウム（無機炭酸塩）の粒子として特定できる。

[0035] （配合量）

速硬性混和材の配合において、無機硫酸塩の配合量が少なくなりすぎると、無機硫酸塩とカルシウムアルミネートとの反応生成物（エトリンガイト、モノサルフェイト）の生成量が少なくなり、速硬性セメント組成物の初期強度発現性が低下するおそれがある。一方、無機硫酸塩の配合量が多くなりすぎると、セメントの凝結始発時間が速くなり、可使時間を十分に確保することが困難となるおそれがある。また、カルシウムアルミネートから溶出するカルシウムイオン量とアルミニウムイオン量が、硫酸イオンに対して相対的に少なくなることによって、エトリンガイトの生成量が少なくなるため、速硬性セメント組成物の初期強度発現性が低下するおそれがある。さらに、残存する無機硫酸塩の影響によって硬化後の膨張量が過剰となり、膨張破壊を起こすおそれがある。

また、速硬性混和材の配合において、凝結調整剤の配合量が少なくなりすぎると、凝結調整剤の作用が短時間で終了してセメントの凝結始発時間が速くなり、可使時間を十分に確保することが困難となるおそれがある。一方、凝結調整剤の配合量が多くなりすぎると、凝結調整剤の作用が所定の時間以上継続し、速硬性セメント組成物の初期強度発現性が低下するおそれがある。

このため、本実施形態では、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩と凝結

調整剤の配合量は、カルシウムアルミネート 100 質量部に対して、無機硫酸塩を 50 質量部以上 200 質量部以下の範囲、凝結調整剤を 0.1 質量部以上 10 質量部以下の範囲と設定されている。

[0036] 次に、速硬性混和材の製造方法を説明する。

本実施形態の速硬性混和材の製造方法は、カルシウムアルミネートを含むクリンカーと凝結調整剤とを混合粉砕して混合粉砕物を調製する混合粉砕工程と、得られた混合粉砕物と、無機硫酸塩とを混合する混合工程とを備える。

[0037] 本実施形態の速硬性混和材の製造方法において、カルシウムアルミネートの原料として用いるクリンカーは、凝結調整剤と比較して硬度が高い。このため、このカルシウムアルミネートのクリンカーと凝結調整剤とを混合粉砕することによって、凝結調整剤が選択的に微粒子となり、微細な凝結調整剤の粒子が生成する。この凝結調整剤の微粒子は、相対的に粗大なカルシウムアルミネート粒子の表面に付着しやすい。従って、混合粉砕工程では、凝結調整剤の微粒子が一次粒子もしくはそれに近い凝集粒子として、カルシウムアルミネートの表面に付着した状態で分散されている混合粉砕物を得ることができる。混合粉砕装置としては、E型ミル、縦型ミル、チューブミル等の粉砕装置を用いることができるが、これに限定されるものではなく、クリンカーの粉砕装置として通常用いられている各種の粉砕装置を用いることができる。

[0038] カルシウムアルミネートを含むクリンカーは、クリンカー鉱物であることが好ましい。粉砕前のカルシウムアルミネートのクリンカーは、平均粒子径が 1 mm 以上 30 mm 以下の範囲にあることが好ましい。また、粉砕前の凝結調整剤は、粒子径が 150 μm 以上 500 μm 以下の範囲にあることが好ましい。

[0039] 混合粉砕工程では、混合粉砕を、混合粉砕物のブレーン比表面積が 3000 cm^2/g 以上 5500 cm^2/g 以下の範囲となるまで行うことが好ましく、3000 cm^2/g 以上 4500 cm^2/g 以下の範囲になるまで行うこ

とが特に好ましい。ブレーン比表面積が上記の範囲となるまで混合粉碎を行うことによって、カルシウムアルミネートを含むクリンカーと凝結調整剤とが十分に混合粉碎され、凝結調整剤の微粒子が一次粒子もしくはそれに近い凝集粒子として、カルシウムアルミネートの表面に付着した状態で分散されている混合粉碎物を確実に得ることができる。また、混合粉碎物中のカルシウムアルミネートの平均粒子径は、通常、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲に、凝結調整剤の平均粒子径は、通常、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下となる。

[0040] 混合工程において、混合粉碎工程にて得られた混合粉碎物と混合する無機硫酸塩は、無水石膏を含み、ブレーン比表面積が $8000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

混合工程において、混合粉碎物と無機硫酸塩との混合は乾式混合により行われる。乾式混合装置としては、V型混合機、リボンミキサー、プローシェアミキサー等の混合機を用いることができるが、これに限定されるものではなく、セメント材料の混合装置として通常用いられている各種の混合装置を用いることができる。混合時間は、混合装置の容量や各材料の配合量に合せて適宜調整することができる。

[0041] 本実施形態である速硬性混和材は、種々のセメントと組合せて使用することができる。セメントの例としては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、シリカフェームセメント等が挙げられる。速硬性混和材の量は、セメントと速硬性混和材の合計量を100質量部とした場合の速硬性混和材の量として、5質量部以上50質量部以下の範囲にあることが好ましい。5質量部未満では早期材齢（若材齢）の強度発現性が低下し、50質量部を越えると製造コストが増大するとともにセメントが少なくなって長期強度の発現性が低下するおそれがある。

[0042] 以上のような構成とされた本実施形態である速硬性混和材によれば、カルシウムアルミネートは平均粒子径が $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲とされ

、凝結調整剤は平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下とされているので、凝結調整剤の水への溶解速度が速く、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮される。このため、本実施形態の速硬性混和材が添加された速硬性セメント組成物は、環境温度による凝結始発時間の変動が小さくなる。また、凝結調整剤による凝結調整作用が終了した後は、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩とによるセメントの硬化促進によって、速硬性セメント組成物の初期強度発現性を向上させることができる。このため、本実施形態の速硬性混和材を用いることにより、速硬性セメント組成物の凝結の始発時間を5分以上90分以下に調整することができ、例えば、凝結の始発時間を50分以下に設定した場合には材齢1時間で実用強度を発現させることができる。さらに、本実施形態の速硬性混和材は長期間保存しても凝結調整剤が偏析しにくく、凝結調整剤の含有量が不均一になりにくい。このため、本実施形態の速硬性混和材が添加された速硬性セメント組成物を長期間保存してもこの速硬性混和材による効果を安定に維持することができる。

[0043] さらに、本実施形態の速硬性混和材は、凝結調整剤が、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムのうちの1つ以上を含むので、環境温度による速硬性セメント組成物の凝結始発時間の変動を確実に小さくすることができる。また、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、凝結始発時間がより安定して長くなるとともに、水を加えた後の速硬性セメント組成物の流動性がより高くなる。硫酸ナトリウムは、水に対する溶解速度が特に速いため、水を加えた後の速硬性セメント組成物の流動性を向上させる効果が高い。

[0044] また、本実施形態の速硬性混和材の製造方法によれば、カルシウムアルミネートを含むクリンカーと凝結調整剤とを混合粉砕して混合粉砕物を調製する工程を備えるため、凝結調整剤の微粒子が一次粒子もしくはそれに近い凝集粒子として、カルシウムアルミネートの表面に付着した状態で分散されている混合粉砕物を得ることができる。この混合粉砕物中の凝結調整剤は、カルシウムアルミネートと比較して、微細であるため水に溶解しやすい。この

ため、本実施形態の製造方法によって得られた速硬性混和材が添加された速硬性セメント組成物に水を加えると、広い温度範囲において安定して凝結調整剤が水に速やかに溶解して、凝結調整剤による凝結調整作用が早期に発揮されるので、環境温度による凝結始発時間の変動が小さくなる。また、長期間保存しても凝結調整剤が偏析して、凝結調整剤の含有量が不均一となることが起こりにくい。このため、長期間保存しても上記の速硬性混和材による効果を安定に維持することができる。

[0045] 以上、本発明の実施形態である速硬性混和材について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本発明の速硬性混和材は、減水剤、A E 減水剤、高性能減水剤、高性能A E 減水剤、流動化剤、防水剤、起泡剤、消泡剤、発泡剤、鉄筋コンクリート用防錆剤、水中不分離性混和剤、保水剤、乾燥収縮低減剤、分離低減剤（増粘剤）、防凍・耐寒剤などを含んでいてもよい。また、本発明の速硬性混和材は、細骨材、粗骨材などの骨材、再乳化粉末ポリマーやシリカフュームなどの混和材料と併用することも可能である。

実施例

[0046] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

本実施例および比較例にて使用した使用材料の種類、組成及び略号を、下記の表 1 に示す。

[0047]

[表1]

材料	組成等	略号
カルシウムアルミネートクリンカー	12CaO・7Al ₂ O ₃ 、ガラス化率:92% 化学組成 Al ₂ O ₃ :45.1%、CaO:47.3%、 SiO ₂ :3.9%	CA-CL
無機硫酸塩	CaSO ₄ ふっ酸Ⅱ型無水石膏 ブレン値9850cm ² /g	CS
普通ポルトランドセメント	三菱マテリアル社製	N
早強ポルトランドセメント	三菱マテリアル社製	H
無機炭酸塩	Na ₂ CO ₃ 炭酸ナトリウム 粒度45~90μm	Na-1
	Na ₂ CO ₃ 炭酸ナトリウム 粒度90~150μm	Na-2
	Na ₂ CO ₃ 炭酸ナトリウム 粒度150~500μm	Na-3
アルミン酸ナトリウム	Na ₂ AlO ₂ アルミン酸ソーダ 粒度45~90μm	Al-1
	Na ₂ AlO ₂ アルミン酸ソーダ 粒度90~150μm	Al-2
	Na ₂ AlO ₂ アルミン酸ソーダ 粒度150~500μm	Al-3
オキシカルボン酸	酒石酸 粒度45~90μm	Ta-1
	酒石酸 粒度90~150μm	Ta-2
	酒石酸 粒度150~500μm	Ta-3
硫酸ナトリウム	Na ₂ SO ₄ 硫酸ナトリウム 粒度150~500μm	NS-3
細骨材	乾燥珪砂(粒径90μm~3mm)	S
シリカフェーム	EFACO社製(BET比表面積22.5m ² /g)	SF
消泡剤	サンノブコ社SNデフォーマ14HP	14HP
凝結調整剤2	炭酸ナトリウム:アルミン酸ナトリウム:酒石酸が 質量比3:1:1の混合物	K-set
再乳化粉末ポリマー	ニチゴーモビニール社製LDM2071P 酢酸ビニル/ベオバ/アクリル酸エステル共重合樹脂	P
減水剤	ライオン社製 ポリティMX-335S ポリカルボン酸系高性能減水剤	MX

[0048] [実施例1]

カルシウムアルミネートクリンカー (CA-CL) を100質量部、凝結調整剤として、炭酸ナトリウム (Na-3) を1.0質量部、アルミン酸ナ

トリウム（A1-3）を0.5質量部、酒石酸（Ta-3）を0.5質量部となる割合にて、混合粉砕機に投入し、ブレン比表面積が $4500\text{ cm}^2/\text{g}$ になるまで混合粉砕した。得られた混合粉砕物に含まれているカルシウムアルミネートの平均粒子径は $15\text{ }\mu\text{m}$ であり、炭酸ナトリウムの平均粒子径は $3.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。炭酸ナトリウムの平均粒子径は、下記の方法を用いて測定した。

[0049]（炭酸ナトリウムの平均粒子径の測定方法）

先ず、初めに、得られた混合粉砕物の粒子形状を、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察した。図1に、混合粉砕物のSEM画像を示す。図1の（A）は装置倍率1000倍のSEM画像で、（B）は装置倍率3000倍のSEM画像である。

次に、EPMA（電子プローブマイクロアナライザー）を用いてSEM画像に写された粒子の元素分析を行った。図2にその結果を示す。図2の（A）は、図1（B）の丸で囲まれた領域を拡大したSEM画像であり、（B）は、そのSEM画像に写された粒子を、EPMAを用いて元素分析して得た元素のマッピング画像である。図2の（B）において、白色部分はナトリウムを表す。この図2の（A）のSEM画像と（B）のマッピング画像から、炭酸ナトリウムの粒子を特定し、その炭酸ナトリウムとして特定された粒子の最長径を図1（B）のSEM画像を用いて計測した。この操作を繰り返して、100個の炭酸ナトリウムの粒子径を計測し、その平均値を算出した。

[0050] 上記のようにして得られた混合粉砕物100質量部に対して、無機硫酸塩として無水石膏（CS）を120質量部の割合で混合機に投入して、混合した。得られた混合物を速硬性混和材（SA-1）とした。

[0051] [比較例1]

カルシウムアルミネートクリンカー（CA-CL）を混合粉砕機に投入し、ブレン比表面積が $4500\text{ cm}^2/\text{g}$ になるまで単独粉砕して、カルシウムアルミネート粉末を得た。

得られたカルシウムアルミネート粉末100質量部に対して、無水石膏（

C S) を 1 2 0 質量部の割合にて混合機に投入して、混合した。得られた混合物を速硬性混和材 (S A - 2) とした。

[0052] [実施例 2 ~ 4、比較例 2 ~ 4]

実施例 1 で得られた速硬性混和材 (S A - 1)、比較例 1 で得られた速硬性混和材 (S A - 2)、普通ポルトランドセメント (N)、早強ポルトランドセメント (H)、無機炭酸塩 (N a - 1 ~ 3)、アルミン酸ナトリウム (A l - 1 ~ 3)、酒石酸 (T a - 1 ~ 3)、細骨材 (S)、シリカフューム (S F)、消泡剤 (1 4 H P)、凝結調整剤 2 (K - s e t)、再乳化粉末ポリマー (P)、減水剤 (M X) をそれぞれ下記の表 2 に示す割合 (質量部) にて混合機に投入して、実施例 2 ~ 4、比較例 2 ~ 4 の速硬性セメント組成物を調製した。

表 2 で示す無機炭酸塩 (N a - 1 ~ 3)、アルミン酸ナトリウム (A l - 1 ~ 3)、酒石酸 (T a - 1 ~ 3) は、比較例 2 ~ 4 で凝結調整剤として用いられ、4 5 ~ 5 0 0 μ m の粒度分布を有する。

[0053]

[表2]

使用材料	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	比較例3	比較例4
SA-1	100	100	100	—	—	—
SA-2	—	—	—	100	100	100
N	150	330	—	150	330	—
H	—	—	200	—	—	200
Na-1	—	—	—	0.16	0.16	0.16
Na-2	—	—	—	0.36	0.36	0.36
Na-3	—	—	—	0.16	0.16	0.16
Al-1	—	—	—	0.07	0.07	0.07
Al-2	—	—	—	0.11	0.11	0.11
Al-3	—	—	—	0.07	0.07	0.07
Ta-1	—	—	—	0.07	0.07	0.07
Ta-2	—	—	—	0.11	0.11	0.11
Ta-3	—	—	—	0.07	0.07	0.07
S	250	100	450	250	100	450
SF	—	—	20	—	—	20
14HP	—	0.01	0.03	—	0.01	0.03
K-set	1	1.2	0.8	1.2	1.4	1
P	—	9	6	—	9	6
MX	0.03	—	0.04	0.03	—	0.04
水	95	260	110	95	260	110

単位:質量部

[0054] 得られた速硬性セメント組成物に対して、下記の方法により、温度安定性と保存安定性とを評価した。

[0055] (1) 温度安定性

製造直後の速硬性セメント組成物と水とを上記表2に示す割合にて、5℃、20℃および35℃の環境温度にて混練してセメントモルタルを調製した。調製したセメントモルタルを用いて、実施例2と比較例2では、凝結始発時間と圧縮強度をそれぞれ測定した。実施例3と比較例3では、凝結始発時間とフロー値(Pロート)と圧縮強度をそれぞれ測定した。実施例4と比較例5では、凝結始発時間とフロー値(J₁₄ロート)と圧縮強度をそれぞれ測定した。

[0056] 凝結始発時間は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に従って測定した。圧縮強度は、JIS R 5201「セメントの物理試験方

法」に従って測定した。フロー値（Pロート）は、土木学会規準 J S C E - F 5 2 1 「プレパックドコンクリートの注入モルタルの流動性試験方法（P漏斗による方法）」に従ってPロート流下時間を測定した。フロー値（J₁₄ロート）：土木学会規準 J S C E - F 5 4 1 「充てんモルタルの流動性試験方法」に従ってJ₁₄ロート流下時間を測定した。

その結果を、下記の表3～5に示す。

[0057] [表3]

	環境温度 (°C)	凝結始発時間 (分)	圧縮強度(N/mm ²)			
			材齢1時間	材齢2時間	材齢3時間	材齢7日
実施例2	5	48	9.1	13.5	18.0	48.9
	20	51	10.6	15.2	18.8	55.1
	35	49	11.0	15.6	19.3	56.8
比較例2	5	49	7.0	11.0	14.4	45.8
	20	46	8.2	12.8	15.3	47.9
	35	38	8.3	13.1	15.9	48.4

[0058] [表4]

	環境温度 (°C)	フロー値 (Pロート;秒)	凝結始発時間 (分)	圧縮強度(N/mm ²)		
				材齢2時間	材齢3時間	材齢7日
実施例3	5	11.5	50	4.2	8.2	26.8
	20	11.0	48	4.8	8.5	27.6
	35	10.8	44	5.1	9.3	28.1
比較例3	5	13.5	58	1.2	5.0	24.5
	20	12.6	50	1.8	5.8	26.2
	35	10.1	32	2.9	6.5	27.7

[0059]

[表5]

	環境温度 (°C)	フロー値 (J ₄ ロート;秒)	凝結始発時間 (分)	圧縮強度(N/mm ²)		
				材齢2時間	材齢3時間	材齢7日
実施例4	5	4.6	38	16.8	22.8	43.1
	20	4.4	35	18.2	25.6	46.8
	35	4.3	35	19.1	26.7	46.5
比較例4	5	4.8	43	11.4	15.2	38.6
	20	4.5	32	12.0	15.6	40.5
	35	3.9	25	12.3	16	41.5

[0060] 表3～5の結果から、凝結調整剤が、平均粒子径が5 μ m以下の微細な粒子として分散されている速硬性混和材（S A－1、実施例1）を含む速硬性セメント組成物（実施例2～4）はいずれも、凝結調整剤が45～500 μ mと広範な粒度分布を持つ粒子として分散されている速硬性混和剤（S A－2、比較例1）を含む速硬性セメント組成物（比較例2～4）と比較して、環境温度による凝結始発時間の変動が小さく、また材齢1～3時間までの圧縮強度が高く、初期強度発現性に優れることが確認された。また、実施例3と比較例3、実施例4と比較例4の結果から、フロー値についても速硬性混和材（S A－1、実施例1）を含む速硬性セメント組成物は、速硬性混和剤（S A－2、比較例1）を含む速硬性セメント組成物（比較例2～4）と比較して、環境温度による変動が小さいことが確認された。

[0061] （2）保存安定性

速硬性セメント組成物をビニール袋（容量：12 L）に梱包し、ビニール袋の角部の4カ所にピンホール（孔径：0.5 mm）を開け、温度30℃、湿度80%RHの室内に、3ヶ月、6ヶ月それぞれ保存した。保存後の速硬性セメント組成物と水とを上記の表2に示す割合にて、20℃の環境温度にて混練してセメントモルタルを調製した。調製したセメントモルタルを用いて、実施例2と比較例2では凝結始発時間と圧縮強度をそれぞれ測定した。実施例3と比較例3では、凝結始発時間とフロー値（Pロート）と圧縮強度をそれぞれ測定した。実施例4と比較例4では、凝結始発時間とフロー値（

J₁₄ロート)と圧縮強度をそれぞれ測定した。

その結果を、下記の表6～8に示す。

[0062] [表6]

	保存期間 (月)	凝結始発時間 (分)	圧縮強度(N/mm ²)			
			材齢1時間	材齢2時間	材齢3時間	材齢7日
実施例2	製造直後	51	10.6	15.2	18.8	55.1
	3	52	10.5	15.3	19.0	55.8
	6	49	10.6	15.5	19.2	56.0
比較例2	製造直後	46	8.2	12.8	15.3	47.9
	3	68	不可	2	7.5	42.5
	6	85	不可	不可	2.9	25.1

[0063] [表7]

	保存期間 (月)	フロー値 (Pロート;秒)	凝結始発時間 (分)	圧縮強度(N/mm ²)		
				材齢2時間	材齢3時間	材齢7日
実施例3	製造直後	11.0	48	4.8	8.5	27.6
	3	11.1	49	4.6	8.6	27.4
	6	11.0	49	4.8	8.5	28.6
比較例3	製造直後	12.6	50	1.8	5.8	26.2
	3	15.0	82	不可	2.1	24.0
	6	16.2	120	不可	不可	21.5

[0064] [表8]

	保存期間 (月)	フロー値 (J ₁₄ ロート;秒)	凝結始発時間 (分)	圧縮強度(N/mm ²)		
				材齢2時間	材齢3時間	材齢7日
実施例4	製造直後	4.4	35	18.2	25.6	46.8
	3	4.6	37	18.0	25.3	48.1
	6	4.3	37	18.3	25.5	48.6
比較例4	製造直後	4.5	32	12.0	15.6	40.5
	3	5.9	65	1.6	3.9	39.9
	6	6.8	125	不可	2.9	36.5

[0065] 表6～8の結果から、凝結調整剤が、平均粒子径が5 μm以下の微細な粒子として分散されている速硬性混和材(SA-1、実施例1)を含む速硬性

セメント組成物（実施例2～4）はいずれも、凝結調整剤が $45 \sim 500 \mu\text{m}$ と広範な粒度分布を持つ粒子として分散されている速硬性混和剤（SA-2、比較例1）を含む速硬性セメント組成物（比較例2～4）と比較して、保存による凝結始発時間の変動が小さく、また材齢1～3時間までの圧縮強度が高く、初期強度発現性に優れることが確認された。また、実施例3と比較例3、実施例4と比較例4の結果から、フロー値についても速硬性混和材（SA-1、実施例1）を含む速硬性セメント組成物は、速硬性混和剤（SA-2、比較例1）を含む速硬性セメント組成物（比較例2～4）と比較して、保存による変動が小さいことが確認された。

[0066] [実施例5]

カルシウムアルミネートクリンカー（CA-CL）を100質量部、凝結調整剤として、炭酸ナトリウム（Na-3）を1.0質量部、アルミン酸ナトリウム（Al-3）を0.5質量部、酒石酸（Ta-3）を0.5質量部、硫酸ナトリウム（NS-3）を1.0質量部となる割合にて、混合粉砕機に投入し、ブレン比表面積が $4560 \text{ cm}^2/\text{g}$ になるまで混合粉砕した。得られた混合粉砕物に含まれているカルシウムアルミネートの平均粒子径は $14.2 \mu\text{m}$ であり、炭酸ナトリウムの平均粒子径は $2.8 \mu\text{m}$ であった。

[0067] 上記のようにして得られた混合粉砕物100質量部に対して、無水石膏（CS）を120質量部の割合で混合機に投入して、混合した。得られた混合物を速硬性混和材（SA-3）とした。

[0068] [実施例6]

実施例5で得られた速硬性混和材（SA-3）に、普通ポルトランドセメント（N）、無機炭酸塩（Na-1～3）、アルミン酸ナトリウム（Al-1～3）、酒石酸（Ta-1～3）、細骨材（S）、消泡剤（14HP）、凝結調整剤2（K-set）、再乳化粉末ポリマー（P）をそれぞれ下記の表9に示す割合（質量部）にて混合機に投入して、実施例6の速硬性セメント組成物を調製した。表9には、実施例3および比較例3で調製した速硬性セメント組成物の材料組成を合せて記載した。なお、実施例6の速硬性セメ

ント組成物は、速硬性混和材（S A－3）が硫酸ナトリウムを含むこと以外は、実施例3の速硬性セメント組成物と同じ組成である。

表9で示す無機炭酸塩（N a－1～3）、アルミン酸ナトリウム（A l－1～3）、酒石酸（T a－1～3）は、比較例3で凝結調整剤として用いられ、45～500 μ mの粒度分布を有する。

[0069] [表9]

使用材料	実施例6	実施例3	比較例3
SA-1		100	
SA-2	—		100
SA-3	100		—
N	330	330	330
H	—	—	—
Na-1	—	—	0.16
Na-2	—	—	0.36
Na-3	—	—	0.16
Al-1	—	—	0.07
Al-2	—	—	0.11
Al-3	—	—	0.07
Ta-1	—	—	0.07
Ta-2	—	—	0.11
Ta-3	—	—	0.07
S	100	100	100
SF	—	—	—
14HP	0.01	0.01	0.01
K-set	1.2	1.2	1.4
P	9	9	9
MX		—	—
水	260	260	260

単位:質量部

[0070] 得られた速硬性セメント組成物に対して、（1）温度安定性と（2）保存安定性とを、上記の方法により評価した。評価は、フロー値（Pロート）、凝結始発時間、圧縮強度を測定して行った。

表10に温度安定性の評価結果を、表11に保存安定性の評価結果をそれ

ぞれ示す。なお、表 10 および表 11 には、実施例 3 および比較例 3 で調製した速硬性セメント組成物の温度安定性および保存安定性の評価結果を合せて記載した。

[0071] [表10]

	環境温度 (°C)	フロー値 (Pポート;秒)	凝結始発時間 (分)	圧縮強度(N/mm ²)		
				材齢2時間	材齢3時間	材齢7日
実施例6	5	10.8	51	4.3	8.5	27.2
	20	10.5	50	4.9	8.6	28.6
	35	10.2	48	5.3	9.5	28.7
実施例3	5	11.5	50	4.2	8.2	26.8
	20	11.0	48	4.8	8.5	27.6
	35	10.8	44	5.1	9.3	28.1
比較例3	5	13.5	58	1.2	5.0	24.5
	20	12.6	50	1.8	5.8	26.2
	35	10.1	32	2.9	6.5	27.7

[0072] [表11]

	保存期間 (月)	フロー値 (Pポート;秒)	凝結始発時間 (分)	圧縮強度(N/mm ²)		
				材齢2時間	材齢3時間	材齢7日
実施例6	製造直後	10.5	50	4.9	8.6	28.6
	3	10.6	51	4.8	8.7	28.5
	6	10.6	51	4.8	8.9	28.9
実施例3	製造直後	11.0	48	4.8	8.5	27.6
	3	11.1	49	4.6	8.6	27.4
	6	11.0	49	4.8	8.5	28.6
比較例3	製造直後	12.6	50	1.8	5.8	26.2
	3	15.0	82	不可	2.1	24.0
	6	16.2	120	不可	不可	21.5

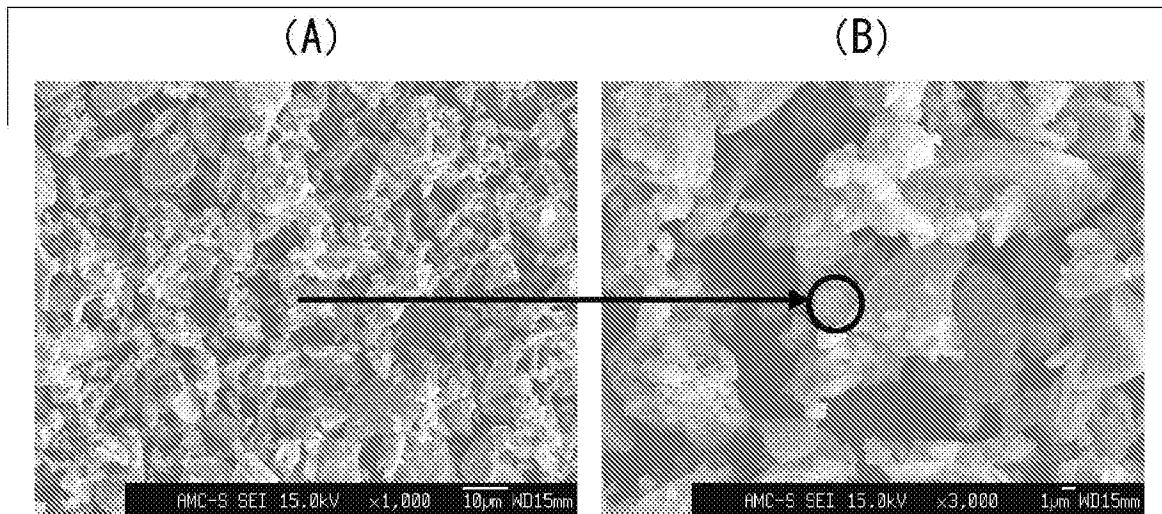
[0073] 表 10 と表 11 の結果から、硫酸ナトリウムを含む速硬性混和材（S A - 3、実施例 5）を用いた実施例 6 の速硬性セメント組成物は、実施例 3 および比較例 3 の速硬性セメント組成物と比較して、各環境温度、各保存時間のいずれにおいてもフロー値が低いことから、水を加えた後の流動性が高いことが確認された。

請求の範囲

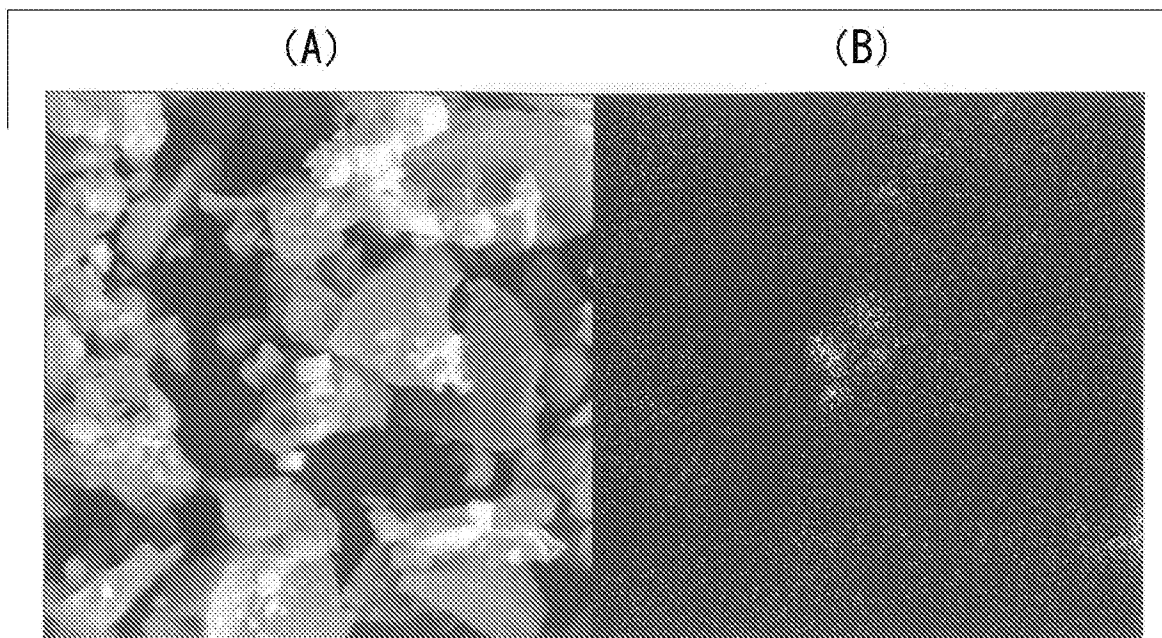
- [請求項1] カルシウムアルミネートと無機硫酸塩と凝結調整剤とを含み、
前記カルシウムアルミネートの平均粒子径が $8\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲にあり、前記凝結調整剤の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする速硬性混和材。
- [請求項2] 前記カルシウムアルミネートが、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ 及び $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群より選択される1つ以上の組成を有し、ガラス化率が80%以上であることを特徴とする請求項1に記載の速硬性混和材。
- [請求項3] 前記無機硫酸塩が、ブレン比表面積が $8000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上の無水石膏であることを特徴とする請求項1又は2に記載の速硬性混和材。
- [請求項4] 前記凝結調整剤が、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムのうちの1つ以上を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の速硬性混和材。
- [請求項5] 前記カルシウムアルミネート100質量部に対して、前記無機硫酸塩を50質量部以上200質量部以下の範囲にて含み、前記凝結調整剤を0.1質量部以上10質量部以下の範囲にて含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の速硬性混和材。
- [請求項6] カルシウムアルミネートを含むクリンカーと凝結調整剤とを混合粉砕して混合粉砕物を調製する工程と、得られた混合粉砕物と、無機硫酸塩とを混合する工程と、を備えることを特徴とする速硬性混和材の製造方法。
- [請求項7] 前記混合粉砕前の前記カルシウムアルミネートを含むクリンカーの平均粒子径が 1mm 以上 30mm 以下の範囲にあり、前記混合粉砕前の前記凝結調整剤の粒子径が $150\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下の範囲にあって、前記混合粉砕を、前記混合粉砕物のブレン比表面積が $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上 $5500\text{cm}^2/\text{g}$ 以下の範囲となるまで行うこ

とを特徴とする請求項 6 に記載の速硬性混和材の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B22/08(2006.01)i, C04B22/10(2006.01)i, C04B22/14(2006.01)i, C04B24/06(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)

C04B22/08, C04B22/10, C04B22/14, C04B24/06

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2015-183114 A (Taiheiyo Materials Corp.), 22 October 2015 (22.10.2015), paragraphs [0001] to [0037] (Family: none)	1-7
A	JP 2014-181165 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 September 2014 (29.09.2014), paragraphs [0001] to [0059] (Family: none)	1-7
A	JP 2006-335620 A (Taiheiyo Materials Corp.), 14 December 2006 (14.12.2006), paragraphs [0006] to [0012], [0041], [0043] to [0044] (Family: none)	1-7

☒ 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
17 May 2017 (17.05.17)

Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013604

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 2014-205592 A (Taiheiyo Materials Corp.), 30 October 2014 (30.10.2014), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2008-274580 A (Mitsubishi Materials Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C04B22/08(2006.01)i, C04B22/10(2006.01)i, C04B22/14(2006.01)i, C04B24/06(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（IPC））

Int.Cl. C04B22/08, C04B22/10, C04B22/14, C04B24/06

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2015-183114 A（太平洋マテリアル株式会社）2015.10.22, 段落 [0001]-[0037]（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2014-181165 A（電気化学工業株式会社）2014.09.29, 段落 [0001]-[0059]（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2006-335620 A（太平洋マテリアル株式会社）2006.12.14, 段落 [0006]-[0012], [0041], [0043]-[0044]（ファミリーなし）	1-7

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

17.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

田中 永一

4 T

9539

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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 2014-205592 A (太平洋マテリアル株式会社) 2014. 10. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-274580 A (三菱マテリアル株式会社) 2008. 11. 13, 全文, 全 図 (ファミリーなし)	1-7