

(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
2013年4月18日(18.04.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/054604 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 22/06 (2006.01) *C04B 28/02* (2006.01)
C04B 22/08 (2006.01) *C04B 40/02* (2006.01)
C04B 22/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/071898
- (22) 国際出願日: 2012年8月29日(29.08.2012)
- (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 2011-226165 2011年10月13日(13.10.2011) JP
特願 2011-289924 2011年12月28日(28.12.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 樋口 隆行(HIGUCHI, Takayuki) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). ゲン ドウツク フーン(NGUYEN, Phuong Duc) [VN/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 富岡 茂(TOMIOKA, Shigeru) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP). 吉野 亮悦(YOSHINO, Ryoetsu) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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: METHOD FOR MANUFACTURING RAPID-HARDENING AGENT AND CONCRETE PRODUCT

(54) 発明の名称: 早期脱型材およびコンクリート製品の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a rapid-hardening agent and a concrete product in which initial strength is increased even when using mixed cement. A rapid-hardening agent is obtained by heat treating a mixture of a CaO raw material, a CaSO₄ raw material, and at least one type of raw material selected from a group consisting of an Al₂O₃ raw material, an Fe₂O₃ raw material, and an SiO₂ raw material; and the rapid-hardening agent includes a heat-treated material containing a ratio of 10-70 parts by weight of a free lime, 10-50 parts by weight of a hydraulic compound, and 10-60 parts by weight of an anhydrous gypsum, in a total of 100 hundred parts by weight of the free lime, the hydraulic compound, and the anhydrous gypsum. The method for manufacturing the concrete product is characterized in that the rapid-hardening agent is compounded at 2-15 parts by weight, in 100 parts by weight of a cement composition comprising cement and the rapid-hardening agent, the steam curing temperature from casting to demolding is set to 70°C or less, and the maturity from casting to demolding is set to 210-320°C·hr.

(57) 要約: 混合セメントを使用しても初期強度の発現を増進させる早期脱型材およびコンクリート製品の製造方法を提供する。CaO原料と、CaSO₄原料と、さらに、Al₂O₃原料、Fe₂O₃原料およびSiO₂原料からなる群から選ばれる少なくとも1種の原料とを混合したものを熱処理して得られ、かつ、遊離石灰、水硬性化合物および無水石膏の合計100質量部中、遊離石灰10~70質量部、水硬性化合物10~50質量部、無水石膏10~60質量部の割合で含有する熱処理物を含有してなる早期脱型材である。また、上記に記載の早期脱型材を、セメントと早期脱型材からなるセメント組成物100質量部中、2~15質量部配合し、打設から脱型までの蒸気養生温度を70°C以下、および打設から脱型までのマチュリティを210~320°C・hrとすることを特徴とするコンクリート製品の製造方法である。



WO 2013/054604 A1

明 細 書

発明の名称： 早期脱型材およびコンクリート製品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、土木・建築分野で使用されるコンクリート製品用の早期脱型材、およびコンクリート製品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般にコンクリート製品は、鋼製型枠にコンクリートを流し込み、前養生を行ったのち蒸気養生を行ってコンクリートの強度発現を促し、冷却後に脱型して製造される。鋼製型枠は非常に高価であるため、1つの型枠を1日に複数回使用することが望まれているが、コンクリートの脱型には所定の強度が必要なため限界がある。このため短い養生期間で高い圧縮強度を発現させる製造方法が検討されている（特許文献1）。

[0003] また、早期脱型材としては、生石灰、無水石膏、アルカリ金属の硫酸塩を主体としたものや、グリセリン等の特定化合物とアルカリ金属硫酸塩を併用したものなどが知られている（特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5）。しかしながら、その性能は充分ではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本特開2000-301531号公報
特許文献2：日本特開2001-294460号公報
特許文献3：日本特開2011-153068号公報
特許文献4：日本特開2000-233959号公報
特許文献5：日本特表2008-519752号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、環境負荷を低減するため、セメントに高炉スラグやフライアッシュなどの混合材を配合した混合セメントが使用されるケースが増えている。セ

メントクリンカを削減することでCO₂排出量を抑えることを目的としている。

[0006] しかしながら、これら混合セメントは初期強度の発現性に乏しく、コンクリート製品の製造においても初期強度の発現を増進させる早期脱型材および製造方法が望まれている。また、コンクリート製品の表面にレイタンス (laitance) と呼ばれる脆弱層が形成されやすいという問題があった。

[0007] 本発明の目的は、混合セメントを使用しても初期強度の発現を増進させ、かつレイタンスの生成を抑制する早期脱型材、およびコンクリート製品の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の構成を要旨とするものである。

(1) CaO原料と、CaSO₄原料と、さらに、Al₂O₃原料、Fe₂O₃原料、およびSiO₂原料からなる群から選ばれる少なくとも1種の原料と、を混合したものを熱処理して得られ、かつ、遊離石灰、水硬性化合物および無水石膏の合計100質量部中、遊離石灰10～70質量部、水硬性化合物10～50質量部、無水石膏10～60質量部の割合で含有する熱処理物を含有してなる早期脱型材。

[0009] (2) 2500～9000cm²/gのブレン比表面積を有する上記(1)の早期脱型材。

(3) さらに、早期脱型材100質量部中、微粒子ポルトランドセメントを40質量部以下含有してなる上記(1)または(2)の早期脱型材。

(4) 前記微粒子ポルトランドセメントの平均粒径が6μm未満である上記(3)の早期脱型材。

(5) さらに、早期脱型材100質量部中、グリセリンを0.1～10質量部含有してなる上記(1)または(2)の早期脱型材。

(6) さらに、微粒子生石灰および／または微粒子無水石膏を含有してなる上記(1)～(5)のいずれか1項に記載の早期脱型材。

(7) 前記水硬性化合物が、3CaO・3Al₂O₃・CaSO₄、または3C

$aO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ と $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ と $2CaO \cdot SiO_2$ との混合物である上記（１）～（６）のいずれか１項に記載の記載早期脱型材。

[0010] （８）上記（１）～（７）のいずれか１項に記載の早期脱型材を、セメントと早期脱型材からなるセメント組成物１００質量部中、２～１５質量部配合し、打設から脱型までの蒸気養生温度を $70^{\circ}C$ 以下、および打設から脱型までのマチュリティを $210 \sim 320^{\circ}C \cdot hr$ とすることを特徴とするコンクリート製品の製造方法。

（９）セメントとして、スラグおよび／またはフライアッシュを含む混合セメントを使用する上記（８）のコンクリート製品の製造方法。

（１０）上記（８）または（９）に記載の製造方法で製造されたコンクリート製品。

発明の効果

[0011] 本発明の早期脱型材により、従来と比べ、凝結時間が短く早期に表面仕上げや蒸気養生可能で、養生期間が短くても所定の圧縮強度を確保でき、混合セメントを用いた場合でも短時間で圧縮強度が発現し、コンクリートの早期脱型が可能となり、さらに、コンクリート製品の表面に形成されるレイタンスを抑制する効果や、ひび割れの原因となる収縮ひずみを抑制する効果がある。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明で使用される、「部」、「％」は、特に規定しない限り質量基準である。

また、本発明で云うコンクリートとは、セメントペースト、セメントモルタル、およびセメントコンクリートを総称するものである。

[0013] 本発明の熱処理物とは、 CaO 原料と、 $CaSO_4$ 原料と、さらに、 Al_2O_3 原料、 Fe_2O_3 原料および SiO_2 原料からなる群から選ばれる少なくとも１種の原料と、を混合したものを、大気中で熱処理して得られる。

[0014] 本発明で云う遊離石灰とは、通常 $f-CaO$ と呼ばれるものである。

本発明で云う水硬性化合物とは、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ で表される *y e e l i m i t e* (アウインとも称される)、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S と略記) や $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S と略記) で表されるカルシウムシリケート、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF と略記) や $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ と略記) や $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_6AF と略記) で表されるカルシウムアルミノフェライト、または $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_2F と略記) などのカルシウムフェライトであり、これらのうちの1種又は2種以上を含むことが好ましい。

[0015] なかでも、水硬性化合物としては、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、および $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 、または $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ と $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ との混合物がさらに好ましく、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ が特に好ましい。

[0016] 本発明で云う無水石膏とは、 CaSO_4 として表されるものである。

[0017] CaO 原料としては、石灰石や消石灰などが挙げられる。 Al_2O_3 原料としては、ボーキサイトやアルミ残灰などが挙げられる。 Fe_2O_3 原料としては銅カラミや市販の酸化鉄などが挙げられる。 SiO_2 原料としては珪石などが挙げられる。 CaSO_4 原料としては二水石膏、半水石膏および無水石膏などが挙げられる。

これらの原料には不純物を含む場合があるが、本発明の効果を阻害しない範囲内では特に問題とはならない。不純物としては、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MnO 、 P_2O_5 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、硫黄、フッ素、塩素などが挙げられる。

[0018] 本発明において、 CaO 原料と、 CaSO_4 原料と、さらに、 Al_2O_3 原料、 Fe_2O_3 原料および SiO_2 原料からなる群から選ばれる少なくとも1種の原料と、を混合したものを熱処理する方法は、特に限定されるものではない。例えば、電気炉やキルンなどを用いて、 $1000 \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度で焼

成することが好ましく、 $1200\sim1500^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。 1000°C 未満では、練り混ぜ直後のコンクリートの流動性の確保が難しい場合や初期強度の発現性が充分でない場合があり、 1600°C を超えると無水石膏が分解する場合や初期強度の発現性が不十分になる場合がある。熱処理の時間は、その温度にもよるが、最高温度での保持時間は $0\sim2.0$ 時間が好ましく、 $0.25\sim1.75$ 時間がより好ましい。

[0019] 得られる熱処理物における各成分の含有量は、以下の範囲であることが好ましい。遊離石灰の含有量は、遊離石灰、水硬性化合物および無水石膏の合計 100 部中、 $10\sim70$ 部であり、 $20\sim60$ 部が好ましい。水硬性化合物の含有量は、遊離石灰、水硬性化合物および無水石膏の合計 100 部中、 $10\sim50$ 部であり、 $20\sim30$ 部が好ましい。無水石膏の含有量は、遊離石灰、水硬性化合物および無水石膏の合計 100 部中、 $10\sim60$ 部であり、 $20\sim50$ 部が好ましい。

[0020] また、早期脱型材を炭酸ガスで処理し、早期脱型材中に炭酸カルシウムを生成させることは練り混ぜ直後のスランプを確保する上で好ましい。炭酸カルシウムの含有量は、遊離石灰、水硬性化合物および無水石膏の合計 100 部中、 $0.1\sim10$ 部であることが好ましく、 $1\sim5$ 部がより好ましい。前記範囲外では、練り混ぜ直後のスランプ向上が少ない場合や強度発現性が低下する場合がある。

[0021] 上記各成分の含有量は、従来一般の分析方法で確認することができる。例えば、粉碎した試料を粉末X線回折装置にかけ、生成鉱物を確認するとともにデータをリートベルト法にて解析し、各成分を定量することができる。また、化学成分と粉末X線回折の同定結果に基づいて、各成分の量を計算によって求めることもできる。炭酸カルシウムの含有量は、示差熱天秤（TG-DTA）や示差熱熱量測定（DSC）などによって、炭酸カルシウムの脱炭酸に伴う重量変化から定量することができる。

[0022] 本発明の早期脱型材の粉末度は、ブレーン比表面積で $2500\sim9000\text{ cm}^2/\text{g}$ が好ましく、 $3500\sim9000\text{ cm}^2/\text{g}$ がより好ましい。 25

$0.0 \text{ cm}^2/\text{g}$ 未満では、初期強度の増進が不十分の場合や長期に亘って後膨張して強度が低下する場合がある。また、 $9.0 \text{ cm}^2/\text{g}$ を超えるとコンクリートの流動性が低下する場合がある。

[0023] 本発明の早期脱型材では、 CaO 原料と、 Al_2O_3 原料と、さらに、 Al_2O_3 原料、 Fe_2O_3 原料および SiO_2 原料からなる群から選ばれる少なくとも1種の原料と、を混合したものを熱処理して得られた、遊離石灰、水硬性化合物、無水石膏を含む熱処理物中に、微粒子ポルトランドセメント、および／または微粒子生石灰、および／または微粒子無水石膏を配合すると初期強度の発現性が向上するため好ましい。

[0024] 微粒子ポルトランドセメントとしては、平均粒子径 $6 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であるのが好ましい。平均粒子径はレーザー回折式粒度分布計で測定できる。

微粒子ポルトランドセメントとしては、普通、早強、超早強、低熱、中庸熱等の各種ポルトランドセメントを粉砕、分級したものが使用可能である。微粒子ポルトランドセメントを配合する割合は特に限定されるものではないが、通常、遊離石灰、水硬性化合物、無水石膏および微粒子ポルトランドセメントの合計100部中、40部以下が好ましく、10～30部がより好ましい、40部を超えて配合すると初期強度が逆に低下する場合がある。

[0025] 微粒子生石灰としては、石灰石や消石灰を焼成して生石灰としたものを粉砕して使用することが可能であり、平均粒子径は $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、また、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましい。

微粒子無水石膏としては、天然無水石膏、二水石膏、半水石膏などを粉砕して使用することが可能であり、平均粒子径は $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、また、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましい。

[0026] 微粒子生石灰および／または微粒子無水石膏を配合する割合は、特に限定されるものではないが、通常、熱処理物と微粒子生石灰および／または微粒子無水石膏の合計100部中、60部以下が好ましい。60部を超えて置換するとコンクリートの流動性が低下して型枠に充填することが困難になる場

合や、初期強度が逆に低下する場合がある。また、微粒子生石灰および／または微粒子無水石膏を配合する割合は、熱処理物と微粒子生石灰および／または微粒子無水石膏の合計 100 部中、10 部以上が好ましい。

なお、本発明において、微粒子ポルトランドセメント、微粒子生石灰や微粒子無水石膏の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布計を用い、超音波装置を用いて分散させた状態で測定を行う。

[0027] 本発明の早期脱型材では、CaO原料と、CaSO₄原料と、さらに、Al₂O₃原料、Fe₂O₃原料およびSiO₂原料からなる群から選ばれる少なくとも1種の原料と、を混合したものを熱処理して得られる熱処理物、あるいは、熱処理物に微粒子ポルトランドセメントおよび／または微粒子生石灰および／または微粒子無水石膏を添加したものに対して、グリセリンを添加することによって初期強度の発現性を向上させることができる。

[0028] 本発明で使用するグリセリンは、化学式でC₃H₈O₃、化学名1,2,3-プロパントリオールまたはグリセロールで表される化合物である。

[0029] 熱処理物に添加するグリセリンの割合は、特に限定されるものではないが、熱処理物、あるいは、熱処理物に微粒子生石灰および／または微粒子無水石膏を添加したものとグリセリンの合計100部中、好ましくは0.1～10部であり、より好ましくは1～5部である。0.1部未満では初期強度の増進効果やレイタンスの改善が得られない場合があり、10部を超えるとコンクリートの流動性が悪くなる場合がある。

なお、グリセリンは、熱処理物、あるいは、熱処理物に微粒子ポルトランドセメントおよび／または微粒子生石灰および／または微粒子無水石膏の混合物に添加し、次いで、同時粉砕し、粉砕物の表面に付着させることが強度発現性の観点から好ましい。

[0030] 本発明の早期脱型材の使用量は、コンクリートの配合によって変化するため特に限定されるものではないが、セメントと早期脱型材からなるセメント組成物100部中、2～15部であり、5～12部が好ましい。前記範囲内の場合、圧縮強度の増進効果が得られる場合がある。

[0031] 本発明で使用するセメントとしては、普通、早強、超早強、低熱、および中庸熱などの各種ポルトランドセメント、これらセメントに対して、スラグ、フライアッシュ、およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも１種を混合した各種混合セメント、ならびに石灰石粉末を混合したフィラーセメントなどが挙げられる。この中でも混合セメントを用いた場合、環境負荷が小さく、本発明の早期脱型材を用いた場合の強度増進効果が高いことから好ましい。本発明で使用するセメントとしては、スラグおよび／またはフライアッシュを含む混合セメントを使用するのが特に好ましい。

[0032] 本発明における、コンクリートの打設から脱型までの養生条件は以下のようになされるのが好ましい。コンクリートの打設から脱型までの蒸気養生温度は70℃以下であり、60℃以下であるのが好ましい。70℃を超える温度で養生するとコンクリートにひび割れが生じる場合がある。また、通常、蒸気養生温度は40℃以上が好ましい。

[0033] またコンクリート打設から脱型までのマチュリティを210～320℃・h rとするのが好ましい。マチュリティとは以下の式によって定義される。

$$\text{マチュリティ } M = \sum (T + 10) \Delta t$$

T : Δt 時間におけるコンクリートの温度

Δt : 経過時間 (h r)

[0034] マチュリティが210℃・h r未満では圧縮強度の発現が不十分で脱型することができない場合があり、320℃・h rを超える場合は製造に要する時間が長くなりすぎて不経済になる場合がある。打設から脱型までのマチュリティは、230～300℃・h rであるのがより好ましい。

[0035] 本発明では、砂、砂利の他、減水剤、高性能減水剤、AE減水剤、高性能AE減水剤、流動化剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、防凍剤、収縮低減剤、高分子エマルジョン、凝結調整剤、セメント急硬材、ベントナイトなどの粘土鉱物、ゼオライト等のイオン交換体、シリカ質微粉末、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、石膏、ケイ酸カルシウム、鋼繊維などを併用することが可能である。有機系材料としては、ビニロン繊維、アクリル繊維、炭素繊維な

どの繊維状物質などが挙げられる。

実施例

[0036] 以下に実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されないことはもちろんである。

[0037] 「実験例 1」

下記する「使用材料」に記載される、 CaO 原料と、 CaSO_4 原料と、さらに、 Al_2O_3 原料、 Fe_2O_3 原料および SiO_2 原料からなる群から選ばれる少なくとも 1 種などを混合した。得られた混合物を電気炉を用いて、大気中、 1350°C で 0.5 時間熱処理し、得られた熱処理物をボールミルで粉碎して早期脱型材 (A~H) を調製した。また、熱処理物の粉碎品に微粒子普通ポルトランドセメントを添加した早期脱型材 (I) を調製した。さらに、熱処理物や、熱処理物と微粒子生石灰と微粒子無水石膏との混合物にグリセリンを添加してボールミルで粉碎した早期脱型材 (a~t) を調製した。

また、表 1 に示されるように、市販品 A~C の早期脱型材や膨張材、市販品 B に微粒子普通ポルトランドセメントを添加した早期脱型材 (J)、市販品 A にグリセリンを添加したもの、グリセリンだけを添加したものを、比較例として使用した。

なお、熱処理物についての各成分の組成と含有量は、粉末 X 線回折及び元素分析により求めた。

[0038] 単位水量 145 kg/m^3 、単位セメント量 440 kg/m^3 、単位早期脱型材量 30 kg/m^3 (市販品 A にグリセリンを添加したもの、及びグリセリンだけを添加したものは、 0.9 kg/m^3)、減水剤 2.5 kg/m^3 、 s/a 39.4% 、空気量 4.5% をコンクリートの基本配合とし、 20°C の環境下で表 1 に示すように早期脱型材の種類を変えながらコンクリートのスランプ、および凝結時間を測定した。

その後、型枠にコンクリートを充填し、 20°C での前置時間 40 分、昇温 30 分、最高温度 50°C で 3 時間、冷却 30 分後に脱型し、脱型直後と 20°C 大気中で養生後の圧縮強度を測定した。また、コンクリート表面のレイタ

ンスの有無と長さ変化率を評価した。結果を表1に示す。

なお、早期脱型材は骨材に置換する形で配合し、早期脱型材を添加しない配合についても検討を行った。

[0039] (使用材料)

CaO原料：炭酸カルシウム（石灰石微粉末）、100メッシュ、市販品

Al₂O₃原料：ボーキサイト、90μm篩通過率100%、市販品

Fe₂O₃原料：酸化鉄粉末、ブレン比表面積3000cm²/g、市販品

SiO₂原料：ケイ石粉末、ブレン比表面積3000cm²/g、市販品

CaSO₄原料：二水石膏、ブレン比表面積5000cm²/g、市販品

セメント：普通ポルトランドセメント、市販品、密度3.16g/cm³

微粒子普通ポルトランドセメント：平均粒子径3μm、密度3.16g/cm³

微粒子生石灰（1）：CaO含有量97%、平均粒子径10μm、市販品

微粒子無水石膏（1）：天然無水石膏、平均粒子径8μm、市販品

微粒子生石灰（2）：CaO含有量97%、平均粒子径18μm、市販品

微粒子無水石膏（2）：天然無水石膏、平均粒子径15μm、市販品

グリセリン：市販品、精製グリセリン

砂：JIS標準砂

水：水道水

細骨材：日本国新潟県姫川産、5mm下、密度2.62g/cm³

粗骨材：日本国新潟県姫川産、25mm下、密度2.64g/cm³

減水剤：ナフタレンスルホン酸、商品名「マイテイ150」、花王社製

[0040] 早期脱型材A：遊離石灰21部、Yeelite32部、無水石膏47部、密度2.90g/cm³、ブレン比表面積3500cm²/g。

早期脱型材B：早期脱型材Aをブレン比表面積6000cm²/gに粉碎したものの。

早期脱型材C：早期脱型材Aをブレン比表面積9000cm²/gに粉碎したものの。

早期脱型材D：遊離石灰32部、Yee l i m i t e 21部、 C_4AF 5部、 C_2S 5部、無水石膏37部、密度 2.98 g/cm^3 、ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

早期脱型材E：遊離石灰50部、Yee l i m i t e 10部、 C_4AF 5部、 C_2S 5部、無水石膏30部、密度 3.05 g/cm^3 、ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

早期脱型材F：早期脱型材Aをアルミナ製るつばに入れて電気炉内にセットし、炭酸ガスを電気炉の内容積1Lあたり $0.05\text{ L (リットル) /min}$ 流しながら、加熱温度 600°C 、30分反応させて合成したもの。遊離石灰20部、Yee l i m i t e 32部、無水石膏47、炭酸カルシウム1部、密度 2.90 g/cm^3 、ブレン比表面積 $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

早期脱型材G：遊離石灰70部、Yee l i m i t e 20部、無水石膏10部、密度 3.20 g/cm^3 、ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

早期脱型材H：遊離石灰10部、Yee l i m i t e 50部、無水石膏40部、密度 2.85 g/cm^3 、ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

早期脱型材I：早期脱型材A80部に平均粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子普通ポルトランドセメントを20部配合、密度 2.95 g/cm^3 、ブレン比表面積 $4400\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

早期脱型材J：市販品B80部に平均粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子普通ポルトランドセメントを20部配合、密度 2.95 g/cm^3 、ブレン比表面積 $4400\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

[0041] 早期脱型材a：遊離石灰21部、Yee l i m i t e 32部、無水石膏47部からなる熱処理物97部とグリセリン3部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材b：早期脱型材Aに用いた熱処理物97部とグリセリン3部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材c：早期脱型材Aに用いた熱処理物97部とグリセリン3部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $9000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材d：遊離石灰30部、Yee l i m i t e 20部、 C_4AF 5部、 C_2S 5部、無水石膏40部からなる熱処理物97部とグリセリン3部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材e：遊離石灰50部、Yee l i m i t e 10部、 C_4AF 5部、 C_2S 5部、無水石膏30部からなる熱処理物97部とグリセリン3部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材f：遊離石灰30部、Yee l i m i t e 10部、無水石膏60部からなる焼成物97部とグリセリン3部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $4000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材g：遊離石灰70部、Yee l i m i t e 20部、無水石膏10部（ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ ）からなる熱処理物97部とグリセリン3部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材h：遊離石灰10部、Yee l i m i t e 50部、無水石膏40部からなる熱処理物97部とグリセリン3部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材i：遊離石灰21部、Yee l i m i t e 32部、無水石膏47部からなる熱処理物をブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ に粉砕し、粉砕物97部とグリセリン3部を混合して調製したもの。

早期脱型材j：遊離石灰21部、Yee l i m i t e 32部、無水石膏47部からなる熱処理物を70部、微粒子生石灰（1）を13.5部、微粒子無水石膏（1）を13.5部、グリセリン3部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材k：遊離石灰21部、Yee l i m i t e 32部、無水石膏47部からなる熱処理物を50部、微粒子生石灰（1）を23.5部、微粒子無水石膏（1）を23.5部、グリセリン3部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材l：遊離石灰21部、Yee l i m i t e 32部、無水石膏47部からなる熱処理物を40部、微粒子生石灰（1）を28.5部、微粒子無水

石膏（１）を２８．５部、グリセリン３部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材m：遊離石灰２１部、Yee l i m i t e ３２部、無水石膏４７部からなる熱処理物を３０部、微粒子生石灰（１）を３３．５部、微粒子無水石膏（１）を３３．５部、グリセリン３部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材n：微粒子生石灰（１）を４８．５部、微粒子無水石膏（１）を４８．５部、グリセリン３部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材o：遊離石灰２１部、Yee l i m i t e ３２部、無水石膏４７部からなる熱処理物を５０部、微粒子生石灰（１）を４７部、グリセリン３部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材p：遊離石灰２１部、Yee l i m i t e ３２部、無水石膏４７部からなる熱処理物を５０部、微粒子無水石膏（１）を４７部、グリセリン３部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材q：遊離石灰２１部、Yee l i m i t e ３２部、無水石膏４７部からなる熱処理物を５０部、微粒子生石灰（２）を２３．５部、微粒子無水石膏（２）を２３．５部、グリセリン３部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材r：遊離石灰２１部、Yee l i m i t e ３２部、無水石膏４７部からなる熱処理物９９．９部とグリセリン０．１部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材s：遊離石灰２１部、Yee l i m i t e ３２部、無水石膏４７部からなる熱処理物９９部とグリセリン１部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

早期脱型材t：遊離石灰２１部、Yee l i m i t e ３２部、無水石膏４７部からなる熱処理物９０部とグリセリン１０部を混合粉砕し、ブレン比表面積 $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ に調製したもの。

[0042] 市販品A：生石灰50部、カルシウムシリケート20部、無水石膏30部を含有した市販の早期脱型材。ブレン比表面積 $4500\text{ cm}^2/\text{g}$ 。無水石膏はクリンカに後から添加。

市販品B：エトリンガイト系膨張材、密度 2.95 g/cm^3 、ブレン比表面積 $2800\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

市販品C：エトリンガイト・石灰複合系膨張材、密度 3.08 g/cm^3 、ブレン比表面積 $2800\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

[0043] (試験方法)

凝結試験：JIS A 1147に準拠して実施した。凝結の始発時間を測定し、早期脱型材無混和のブレンコンクリートを基準として、凝結促進効果を評価した。

スランプ：JIS A 1101に準拠

圧縮強度：JIS A 1108に準拠

レイタンスの有無：圧縮強度測定用の試験体表面に生じたレイタンスの状態を目視で評価した。レイタンスが試験体表面積の30%以上見られるものを×、レイタンスが試験体表面積の10～30%見られるものを△、レイタンスが試験体表面積の0～10%見られるものを○とした。

長さ変化率：JIS A 1129に準拠。試験体を脱型後、 20°C 水中に入れて温度を安定させたのち、材齢1日で基長を測定した。さらに材齢7日まで 20°C 水中で養生し、その後、 20°C 、60%RH室内で気中乾燥養生し、コンクリートに生じる収縮ひずみを材齢56日で測定した。

[0044]

[表1]

実験 No.	早期脱型材	スラ ンプ (cm)	凝結促 進効果 (hr)	圧縮強度(N/mm ²)		早期脱型材無混和 との圧縮強度比		レイタ ンス	長さ変化率 ($\times 10^{-6}$)	備考
				脱型時	材齢7日	脱型時	材齢7日			
1-1	A	11	0.2	18.4	55.0	1.7	1.2	△	-560	実施例
1-2	B	11	0.3	21.9	59.5	2.0	1.3	△	-540	実施例
1-3	C	9	0.5	22.5	59.0	2.0	1.3	△	-520	実施例
1-4	D	11	0.2	17.1	57.5	1.6	1.3	△	-550	実施例
1-5	E	12	0	16.9	54.3	1.5	1.2	△	-550	実施例
1-6	F	13	0	18.8	59.1	1.7	1.3	△	-540	実施例
1-7	G	11	0.3	17.2	54.4	1.6	1.2	△	-550	実施例
1-8	H	12	0.3	17.5	58.6	1.6	1.3	△	-540	実施例
1-9	I	11	0.5	21.5	58.9	2.0	1.3	△	-510	実施例
1-10	J	11	0.1	17.7	56.6	1.6	1.2	△	-560	実施例
1-11	a	11	0.9	22.6	58.3	2.1	1.3	○	-520	実施例
1-12	b	10	1.5	23.5	59.0	2.1	1.3	○	-490	実施例
1-13	c	9	1.8	24.3	58.6	2.2	1.3	○	-480	実施例
1-14	d	11	1.2	25.4	57.6	2.3	1.3	○	-470	実施例
1-15	e	12	0.8	25.6	59.3	2.3	1.3	○	-450	実施例
1-16	f	11	1.8	25.3	60.2	2.3	1.3	○	-440	実施例
1-17	g	10	1.6	21.5	54.0	2.0	1.2	△	-530	実施例
1-18	h	10	1.8	22.0	58.3	2.0	1.3	○	-460	実施例
1-19	i	10	0.6	20.9	55.3	1.9	1.2	△	-530	実施例
1-20	j	11	2.0	27.3	58.6	2.5	1.3	○	-460	実施例
1-21	k	11	2.0	28.9	60.0	2.6	1.3	○	-450	実施例
1-22	l	11	2.0	26.4	57.7	2.4	1.3	○	-470	実施例
1-23	m	10	1.5	22.0	54.0	2.0	1.2	△	-490	実施例
1-24	n	7	0.8	17.0	53.1	1.5	1.2	×	-560	比較例
1-25	o	3	1.5	22.0	56.0	2.0	1.2	△	-530	実施例
1-26	p	12	1.5	23.1	56.9	2.1	1.2	△	-480	実施例
1-27	q	11	2.3	25.0	58.8	2.3	1.3	○	-470	実施例
1-28	r	10	0.7	20.8	57.0	1.9	1.2	○	-540	実施例
1-29	s	11	0.9	21.8	58.1	2.0	1.3	○	-500	実施例
1-30	t	10	1.1	20.2	55.6	1.8	1.2	○	-550	実施例
1-31	グリセリンのみ	12	-3.0	7.3	38.9	0.7	0.8	×	-660	比較例
1-32	市販品A	9	0	16.6	53.6	1.5	1.2	×	-550	比較例
1-33	市販品B	11	0	15.0	54.3	1.4	1.2	△	-560	比較例
1-34	市販品C	11	0	13.6	53.9	1.2	1.2	△	-570	比較例
1-35	市販品A+グリセリン	9	0.1	18.1	53.5	1.6	1.2	×	-570	比較例
1-36	なし	12	-	11.0	45.8	1.0	1.0	×	-590	比較例

[0045] 「実験例2」

早期脱型材A、早期脱型材B、早期脱型材a、早期脱型材b、または早期脱型材kを用い、表2に示す量の高炉スラグおよび／またはフライアッシュによって、セメントの一部を置換して使用したこと以外は実験例1と同様に行った。結果を表2に示す。なお、市販品Aや市販品Aにグリセリンを混合したものも評価した。

[0046] (使用材料)

フライアッシュ：東北フライアッシュII種、ブレーン比表面積 $4\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 、密度 2.23 g/cm^3

スラグ：高炉スラグ、住金鉱化社製、スミットメント、ブレーン比表面積 $4\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 、密度 2.91 g/cm^3

[0047]

[表2]

実験 No.	早期脱型材	単位量 (kg/m ³)			スラ ンプ (cm)	凝結促 進効果 (hr)	圧縮強度(N/mm ²)		早期脱型材無混和 との圧縮強度比		レイタ ンス	長さ変化率 (×10 ⁻⁶)	備考
		セメント	フライアッ シュ	スラグ			脱型時	材齢7日	脱型時	材齢7日			
1-1	A	440	0	0	11	0.2	18.4	55.0	1.7	1.2	△	-560	実施例
2-1	A	390	50	0	12	0.2	16.2	51.3	1.7	1.2	△	-570	実施例
2-2	A	340	0	100	12	0.2	14.9	52.4	1.9	1.3	△	-580	実施例
2-3	A	290	50	100	12	0.2	12.2	49.8	1.9	1.3	△	-590	実施例
1-2	B	440	0	0	11	0.3	21.9	59.5	2.0	1.3	△	-540	実施例
2-4	B	390	50	0	10	0.2	18.8	56.3	2.0	1.3	△	-560	実施例
2-5	B	340	0	100	10	0.2	17.0	52.6	2.1	1.3	△	-550	実施例
2-6	B	290	50	100	10	0.1	13.8	51.9	2.2	1.4	△	-580	実施例
1-11	a	440	0	0	11	0.9	22.6	58.3	2.1	1.3	○	-520	実施例
2-7	a	390	50	0	12	0.8	19.4	51.0	2.0	1.2	○	-540	実施例
2-8	a	340	0	100	12	0.7	17.8	51.9	2.2	1.3	○	-540	実施例
2-9	a	290	50	100	12	0.5	14.7	49.7	2.3	1.3	○	-560	実施例
1-12	b	440	0	0	10	1.5	23.5	59.0	2.1	1.3	○	-490	実施例
2-10	b	390	50	0	10	1.4	22.3	56.0	2.3	1.3	○	-520	実施例
2-11	b	340	0	100	10	1.3	19.4	52.3	2.4	1.3	○	-540	実施例
2-12	b	290	50	100	10	1.0	16.6	51.8	2.6	1.4	○	-550	実施例
1-21	k	440	0	0	11	2.0	28.9	60.0	2.6	1.3	○	-450	実施例
2-13	k	390	50	0	11	2.0	23.0	56.8	2.4	1.3	○	-490	実施例
2-14	k	340	0	100	11	2.1	20.7	54.0	2.6	1.4	○	-530	実施例
2-15	k	290	50	100	11	2.2	17.0	52.3	2.7	1.4	○	-560	実施例
1-36	なし	440	0	0	12	-	11.0	45.8	1.0	1.0	×	-590	比較例
2-16	なし	390	50	0	12	-	9.5	43.3	1.0	1.0	×	-620	比較例
2-17	なし	340	0	100	12	-	8.0	40.0	1.0	1.0	×	-650	比較例
2-18	なし	290	50	100	12	-	6.4	37.4	1.0	1.0	×	-670	比較例
2-19	市販品A	290	50	100	10	0	10.6	44.9	1.7	1.2	×	-610	比較例
2-20	市販品A+グリセリン	290	50	100	10	0.1	11.9	46.0	1.9	1.2	×	-600	比較例

[0048] 「実験例3」

早期脱型材A、または早期脱型材aを用い、スラグを 100 kg/m^3 、フライアッシュを 50 kg/m^3 セメントに置換配合し、蒸気養生条件とマチュリティを表3のように変化させたこと以外は実施例2と同様に行った。結果を表3に示す。

[0049]

[表3]

実験 No.	早期 脱型材	養生条件					スラ ンプ (cm)	凝結促 進効果 (hr)	圧縮強度 (N/mm ²)		早期脱型材無混和 との圧縮強度比		レイタ ンス	長さ変化率 ($\times 10^{-6}$)	備考
		前置	昇温	保持	冷却	計			脱型時	材齢7日	脱型時	材齢7日			
3-1	A	40min	30min	50°C1hr25min	30min	4hr40min	150	0.2	7.0	45.5	1.8	1.3	△	-610	比較例
3-2	A	40min	30min	50°C2hr25min	30min	4hr40min	210		9.0	47.3	1.8	1.3	△	-600	実施例
2-3	A	40min	30min	50°C3hr	30min	4hr40min	245		12.2	49.8	1.9	1.3	△	-590	実施例
3-3	A	40min	50min	70°C1hr54min	30min	3hr54min	245		14.4	50.6	1.9	1.4	△	-590	実施例
3-4	A	40min	1hr10min	90°C1hr10min	30min	3hr30min	245	0.5	熱ひび割れ				△	-	比較例
3-5	A	40min	2hr	50°C2hr	2hr	6hr40min	320		16.3	50.0	1.9	1.3	△	-580	実施例
3-6	a	40min	30min	50°C1hr25min	30min	4hr40min	150		8.6	45.0	2.2	1.3	○	-600	比較例
3-7	a	40min	30min	50°C2hr25min	30min	4hr40min	210		10.6	47.3	2.1	1.3	○	-580	実施例
2-9	a	40min	30min	50°C3hr	30min	4hr40min	245	-	14.7	49.7	2.3	1.3	○	-560	実施例
3-8	a	40min	50min	70°C1hr54min	30min	3hr54min	245		17.6	50.0	2.4	1.3	○	-560	実施例
3-9	a	40min	1hr10min	90°C1hr10min	30min	3hr30min	245		熱ひび割れ				○	-	比較例
3-10	a	40min	2hr	50°C2hr	2hr	6hr40min	320		19.5	49.8	2.3	1.3	○	-580	実施例
3-11	なし	40min	30min	50°C1hr25min	30min	4hr40min	150	-	3.9	35.6	1.0	1.0	×	-680	比較例
3-12	なし	40min	30min	50°C2hr25min	30min	4hr40min	210		5.0	36.2	1.0	1.0	×	-680	比較例
2-18	なし	40min	30min	50°C3hr	30min	4hr40min	245		6.4	37.4	1.0	1.0	×	-670	比較例
3-13	なし	40min	50min	70°C1hr54min	30min	3hr54min	245		7.4	37.3	1.0	1.0	×	-660	比較例
3-14	なし	40min	1hr10min	90°C1hr10min	30min	3hr30min	245		熱ひび割れ				×	-	比較例
3-15	なし	40min	2hr	50°C2hr	2hr	6hr40min	320		8.5	37.9	1.0	1.0	×	-650	比較例

[0050] 「実験例4」

蒸気養生条件を20℃での前置時間40分、昇温30分、最高温度50℃で3時間、冷却30分とし、セメントと早期脱型材からなるセメント組成物100部中、早期脱型材の使用量を表4のように変化させたこと以外は実験例3と同様に行った。結果を表4に示す。

[0051] [表4]

実験 No.	早期脱型材		スラ ンプ (cm)	凝結促 進効果 (hr)	圧縮強度(N/mm ²)		早期脱型材無混 和との圧縮強度比		レイタ ンス	長さ変化率 ($\times 10^{-6}$)	備考
	種類	使用量 (部)			脱型時	材齢7日	脱型時	材齢7日			
2-18	A	0	12	—	6.4	37.4	1.0	1.0	×	-670	比較例
4-1	A	2	12	0.2	9.3	41.2	1.5	1.1	△	-650	実施例
4-2	A	5	12	0.2	10.1	47.6	1.6	1.3	△	-630	実施例
2-3	A	7	12	0.2	12.2	49.8	1.9	1.3	△	-590	実施例
4-3	A	10	11	0.4	12.6	51.3	2.0	1.4	△	-570	実施例
4-4	A	12	10	0.6	13.3	47.3	2.1	1.3	○	-590	実施例
4-5	A	15	9	0.8	12.9	45.0	2.0	1.2	○	-620	実施例
4-6	a	2	12	0.1	9.5	40.6	1.5	1.1	△	-650	実施例
4-7	a	5	12	0.3	12.1	47.0	1.9	1.3	○	-610	実施例
2-9	a	7	12	0.5	14.7	49.7	2.3	1.3	○	-560	実施例
4-8	a	10	11	0.9	15.5	51.5	2.4	1.4	○	-560	実施例
4-9	a	12	10	1.3	16.0	47.5	2.5	1.3	○	-570	実施例
4-10	a	15	9	1.6	15.8	44.9	2.5	1.2	○	-600	実施例
4-11	k	2	12	0.5	10.5	42.3	1.6	1.1	○	-640	実施例
4-12	k	5	12	1.1	15.3	48.0	2.4	1.3	○	-600	実施例
2-15	k	7	11	2.2	17.0	52.3	2.7	1.4	○	-560	実施例
4-13	k	10	11	2.7	17.6	52.9	2.8	1.4	○	-560	実施例
4-14	k	12	10	3.0	18.5	53.3	2.9	1.4	○	-540	実施例
4-15	k	15	9	3.5	18.8	54.6	2.9	1.5	○	-530	実施例
4-16	市販品A	2	12	0.0	8.6	39.1	1.3	1.0	△	-660	比較例
4-17	市販品A	5	11	0.0	9.7	42.3	1.5	1.1	△	-640	比較例
2-19	市販品A	7	10	0.0	10.6	44.9	1.7	1.2	△	-610	比較例
4-18	市販品A	10	10	0.1	12.3	48.7	1.9	1.3	△	-600	比較例
4-19	市販品A	12	10	0.2	13.1	48.5	2.0	1.3	△	-620	比較例
4-20	市販品A	15	9	0.4	13.5	48.3	2.1	1.3	△	-620	比較例

産業上の利用可能性

[0052] 本発明の早期脱型材は、コンクリート製品の製造に有用であり、本発明の早期脱型材を用いる製造方法は、環境負荷の小さいコンクリート製品の生産

性を高める方法として利用できる。

なお、２０１１年１０月１３日に出願された日本特許出願２０１１－２２６１６５号及び２０１１年１２月２８日に出願された日本特許出願２０１１－２８９９２４号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] CaO 原料と、 CaSO_4 原料と、さらに、 Al_2O_3 原料、 Fe_2O_3 原料および SiO_2 原料からなる群から選ばれる少なくとも1種の原料と、を混合したものを熱処理して得られ、かつ、遊離石灰、水硬性化合物および無水石膏の合計100質量部に対して、遊離石灰10～70質量部、水硬性化合物10～50質量部、及び無水石膏10～60質量部の割合で含有する熱処理物を含有してなる早期脱型材。
- [請求項2] $2500 \sim 9000 \text{ cm}^2/\text{g}$ のブレン比表面積を有する請求項1に記載の早期脱型材。
- [請求項3] さらに、早期脱型材の100質量部中、微粒子ポルトランドセメントを40質量部以下含有してなる請求項1または2に記載の早期脱型材。
- [請求項4] 前記微粒子ポルトランドセメントの平均粒径が $6 \mu\text{m}$ 未満である請求項3に記載の早期脱型材。
- [請求項5] さらに、早期脱型材100質量部中、グリセリンを0.1～10質量部含有してなる請求項1または2に記載の早期脱型材。
- [請求項6] さらに、微粒子生石灰および／または微粒子無水石膏を含有してなる請求項1～5のいずれか1項に記載の早期脱型材。
- [請求項7] 前記水硬性化合物が、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 、または $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ と $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ との混合物である請求項1～6のいずれか1項に記載の早期脱型材。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の早期脱型材を、セメントと早期脱型材からなるセメント組成物100質量部中、2～15質量部配合し、打設から脱型までの蒸気養生温度を 70°C 以下、および打設から脱型までのマチュリティを $210 \sim 320^\circ\text{C} \cdot \text{hr}$ とすることを特徴とするコンクリート製品の製造方法。
- [請求項9] セメントとして、スラグおよび／またはフライアッシュを含む混合

セメントを使用する請求項 8 に記載のコンクリート製品の製造方法。

[請求項10] 請求項 8 または 9 に記載の製造方法で製造されたコンクリート製品

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B22/06(2006.01)i, C04B22/08(2006.01)i, C04B22/14(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, C04B40/02(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)

C04B7/00-32/02, C04B40/00-40/06, C04B103/00-111/94

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y A	JP 2002-293591 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 October 2002 (09.10.2002), entire text (Family: none)	1, 2, 6, 7 8-10 3-5
Y	Yoshio KASAI, Concrete Soran, 1st edition, Gijutsu Shoin, 10 June 1998 (10.06.1998), page 361	8-10
X	JP 9-52748 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 February 1997 (25.02.1997), claims; paragraphs [0012], [0015] (Family: none)	1, 2, 6, 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
19 November, 2012 (19.11.12)

Date of mailing of the international search report
27 November, 2012 (27.11.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071898

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-316147 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 November 2001 (13.11.2001), claims; paragraph [0014] (Family: none)	1, 2, 7
X	WO 2010/143506 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 December 2010 (16.12.2010), claims; paragraph [0009] & EP 2441738 A1 claims; paragraph [0009] & US 2012/0067251 A1 & KR 10-2012-36833 A	1, 2, 7
A	JP 2008-266108 A (Ube Industries, Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims (Family: none)	1-10
A	JP 2001-39748 A (Taiheiyo Cement Corp.), 13 February 2001 (13.02.2001), claims (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071898

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 of the present application cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in the following document 1, and does not have a special technical feature.

Consequently, the present application does not comply with unity of invention.

The inventions of claims 1-4, and claims 6 and 7 referring to claims 3 and 4 are relevant to a main invention group of the present application.

Document 1: JP 2002-293591 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 October 2002 (09.10.2002)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B22/06 (2006.01)i, C04B22/08 (2006.01)i, C04B22/14 (2006.01)i, C04B28/02 (2006.01)i, C04B40/02 (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. C04B7/00-32/02, C04B40/00-40/06, C04B103/00-111/94

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y A	JP 2002-293591 A (電気化学工業株式会社) 2002. 10. 09, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 7 8-10 3-5
Y	笠井芳夫, コンクリート総覧, 第1版, 技術書院, 1998. 06. 10, 第361頁	8-10
X	JP 9-52748 A (電気化学工業株式会社) 1997. 02. 25, 特許請求の範囲, [0012], [0015] (ファミリーなし)	1, 2, 6, 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

1 9 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 1 . 2 0 1 2

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)

永田 史泰

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

4 T

3 0 2 9

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
X	JP 2001-316147 A (電気化学工業株式会社) 2001. 11. 13, 特許請求の範囲, [0014] (ファミリーなし)	1, 2, 7
X	WO 2010/143506 A1 (電気化学工業株式会社) 2010. 12. 16, 特許請求の範囲, [0009] & EP 2441738 A1, 特許請求の範囲, [0009] & US 2012/0067251 A1 & KR 10-2012-36833 A	1, 2, 7
A	JP 2008-266108 A (宇部興産株式会社) 2008. 11. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-39748 A (太平洋セメント株式会社) 2001. 02. 13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る本願発明は、下記文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、本願は事後的に発明の単一性を満たさない。

本願の主発明は、請求項1-4、及び請求項3ないし4を引用する請求項6, 7に係る発明である。

文献1: JP 2002-293591 A（電気化学工業株式会社）2002. 10. 09

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。