

(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  
2022年1月6日(06.01.2022)



(10) 国際公開番号

**WO 2022/004643 A1**

(51) 国際特許分類:

*C04B 12/04* (2006.01) *C04B 22/14* (2006.01)  
*C04B 16/06* (2006.01) *C04B 28/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/024324

(22) 国際出願日: 2021年6月28日(28.06.2021)

(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 2020-111480 2020年6月29日(29.06.2020) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**)  
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6  
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者:堀越 敬史(**HORIKOSHI, Takafumi**);  
〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通 1 丁目 2  
番 1 号 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 今  
川 彰(**IMAGAWA, Akira**); 〒7028601 岡山県岡  
山市南区海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社  
クラレ内 Okayama (JP). 岩崎 嘉宏(**IWASAKI,  
Yoshihiro**); 〒5308611 大阪府大阪市北区角田町  
8 番 1 号 株式会社クラレ内 Osaka (JP). 末森 寿  
志(**SUEMORI, Hisashi**); 〒7138550 岡山県倉敷  
市玉島乙島 7 4 7 1 番地 クラレ玉島株式会社内  
Okayama (JP). 小川 敦久(**OGAWA, Atsuhisa**);  
〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通 1 丁目 2 番  
1 号 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 東本 芳  
浩(**HIGASHIMOTO, Yoshihiro**); 〒6391133 奈  
良県大和郡山市高田口町 2 5 Nara (JP).

(74) 代理人:山尾 憲人, 外 (**YAMAO, Norihito et  
al.**); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町

8 番 1 号 梅田阪急ビルオフィスタワー  
青山特許事務所 Osaka (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, IT, JO, JP, 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,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, 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:** CURED BODY REINFORCED WITH FIBERS

(54) 発明の名称: 繊維により補強された硬化体

(57) **Abstract:** The present invention pertains to a cured body of a curable composition containing an aluminosilicate source (A), an alkaline activator (B), and alkali resistant fibers (C). The aluminosilicate source (A) includes blast furnace slag. The percentage content of the blast furnace slag with respect to the total solid content of the aluminosilicate source (A) is 40 mass% or more. The percentage content of the alkaline activator (B) with respect to the total solid content of the curable composition is 10 mass% or less. The water content of the cured body with respect to the total mass of the cured body is 10.0 mass% or less.

(57) 要約: 本発明は、(A) アルミノケイ酸塩源、(B) アルカリ活性剤および(C) 耐アルカリ性繊維を含んでなる硬化性組成物の硬化体であって、アルミノケイ酸塩源(A)は高炉スラグを含み、高炉スラグの含有率はアルミノケイ酸塩源(A)の全固形分に対して40質量%以上であり、アルカリ活性剤(B)の含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して10質量%以下であり、硬化体の含水率は、硬化体の総質量に対して10.0質量%以下である、硬化体に関する。

WO 2022/004643 A1

## 明 細 書

発明の名称： 繊維により補強された硬化体

### 技術分野

[0001] 本発明は、繊維により補強された硬化体に関する。

### 背景技術

[0002] 従来のセメント系材料は、その製造汎用性から幅広い分野で、特に土木建築分野で使用されている。しかしながら、セメントの製造には非常に多くのエネルギーを要し、それに伴う二酸化炭素の多量の排出が問題視されている。そこで近年、ジオポリマーという技術が検討されてきている。ジオポリマーは、アルミノケイ酸塩とアルカリ金属ケイ酸塩とを反応させることにより製造される無機ポリマーであり、セメント系材料と比べて、耐久性および耐酸性等に優れると共に、原材料の製造から製品の製造にかけての二酸化炭素排出量が格段に少なく、そのため環境に優しい素材として注目されてきている。

[0003] 例えば特許文献1には、硬化性組成物の流動性を損なわずに、その硬化体の靱性を向上させるために、ケイ酸アルミニウム、アルカリ金属ケイ酸塩、補強繊維および水を含有する硬化性組成物に、特定のスラグ粒子を添加した硬化性組成物が記載されている。

特許文献2には、高炉水砕スラグ、アルカリ刺激剤、水溶性高分子、超微粉状物質、有機質短繊維、および水からなる組成物を、混練、成形した後湿潤養生してなる高強度複合材料が記載されており、この複合材は炎に対して優れた抵抗性を有することが記載されている。

特許文献3には、フライアッシュ、高炉スラグ、下水焼却汚泥、カオリンの少なくとも1つを含む活性フィラーと、シリカまたはシリカ化合物と、アルカリ溶液とからなり、溶液中に含まれるシリカ量とアルカリ量のモル比が0.50以下であることを特徴とするジオポリマー組成物が記載されており、このジオポリマー組成物は向上した耐久性を有することが記載されている。

。

[0004] ジオポリマーは、上述の通り環境に優しいといった利点を有する一方で、非常に高い脆性を有する。従って、特許文献 1、2 に記載されているように繊維で補強する改善案が知られている。しかし、ジオポリマーの硬化性組成物は、粘性も非常に高く、また可使時間が短いため、繊維の均一な混合が困難であり、その結果、繊維による補強効果を十分に引き出すことが困難であった。更に、繊維が均一に混合されていない状態では繊維塊が発生し、結果的に寸法安定性が悪化することが懸念される。また、一般的なジオポリマーはアルミノケイ酸塩を反応させるために多量のアルカリ活性剤を使用することから、得られる硬化体の寸法安定性が高くない。特許文献 3 に記載されているようなアルカリ活性剤の量でも、得られる硬化体を水中に浸漬するとアルカリ成分が溶け出し、結果的に寸法安定性が悪化することが懸念される。これらの事情から、高い曲げ強度と高い寸法安定性を両立した硬化体を得ることは困難であった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 1 - 1 8 4 2 2 1 号公報

特許文献2：特開平 5 - 0 9 7 4 9 5 号公報

特許文献3：特開 2 0 1 5 - 1 5 7 7 3 1 号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 上述した事情に鑑み、本発明は、繊維により補強された、高い曲げ強度および高い寸法安定性を有する硬化体を提供することを課題とする。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは前記課題を解決するために、硬化体について鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、以下の好適な態様を含む。

[1] (A) アルミノケイ酸塩源、(B) アルカリ活性剤および(C) 耐アルカリ性繊維を含んでなる硬化性組成物の硬化体であって、  
アルミノケイ酸塩源(A)は高炉スラグを含み、高炉スラグの含有率はアルミノケイ酸塩源(A)の全固形分に対して40質量%以上であり、  
アルカリ活性剤(B)の含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して10質量%以下であり、  
硬化体の含水率は、硬化体の総質量に対して10.0質量%以下である、硬化体。

[2] アルミノケイ酸塩源(A)の含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して20質量%以上、75質量%以下である、前記[1]に記載の硬化体。

[3] 耐アルカリ性繊維(C)は、ポリビニルアルコール系繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、アクリル繊維、アラミド繊維およびナイロン繊維からなる群から選択される少なくとも1つである、前記[1]または[2]に記載の硬化体。

[4] 耐アルカリ性繊維(C)の含有率は、硬化体の全固形分に対して0.05質量%以上、5質量%以下である、前記[1]～[3]のいずれかに記載の硬化体。

[5] 耐アルカリ性繊維(C)の繊維凝集度は10%以下である、前記[1]～[4]のいずれかに記載の硬化体。

[6] 前記硬化体の全体または一部から10gとなるように切り出した10個の切出片に含まれる耐アルカリ性繊維(C)の平均含有率の変動係数は30%以下である、前記[1]～[5]のいずれかに記載の硬化体。

[7] 硬化体は骨材(E)を更に含み、骨材(E)の含有率は、硬化体の全固形分に対して15質量%以上、75質量%以下である、前記[1]～[6]のいずれかに記載の硬化体。

[8] アルミノケイ酸塩源(A)は、フライアッシュ、メタカオリンおよび赤泥からなる群から選択される少なくとも1つを更に含む、前記[1]～[7]のいずれかに記載の硬化体。

〔 9 〕 硬化体はスラグ刺激剤（ D ）を更に含み、スラグ刺激剤（ D ）の含有率は、硬化体の全固形分に対して 0.01 質量%以上、3 質量%以下である、前記〔 1 〕～〔 8 〕のいずれかに記載の硬化体。

〔 10 〕 硬化体は硫酸カルシウム誘導体を更に含み、硫酸カルシウム誘導体の含有率は、硬化体の全固形分に対して 0.01 質量%以上、20 質量%以下である、前記〔 1 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の硬化体。

## 発明の効果

〔 0008 〕 本発明によれば、繊維により補強された、高い曲げ強度および高い寸法安定性を有する硬化体を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

〔 0009 〕 本発明の硬化体は、（ A ）アルミノケイ酸塩源、（ B ）アルカリ活性剤および（ C ）耐アルカリ性繊維を含んでなる硬化性組成物の硬化体である。アルミノケイ酸塩源（ A ）は高炉スラグを含み、高炉スラグの含有率はアルミノケイ酸塩源（ A ）の全固形分に対して 40 質量%以上であり、アルカリ活性剤（ B ）の含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して 10 質量%以下であり、硬化体の含水率は、硬化体の総質量に対して 10.0 質量%以下である。

〔 0010 〕 硬化体の含水率が硬化体の総質量に対して 10.0 質量%より高いと、硬化体が高い曲げ強度および高い曲げタフネスを有することは困難である。

本発明者らは、特定のアルミノケイ酸塩源（ A ）、特定の割合のアルカリ活性剤（ B ）および耐アルカリ性繊維（ C ）を含む硬化性組成物の硬化体が、硬化体の総質量に対して 10.0 質量%以下の含水率を有することにより、硬化体が高い曲げ強度と高い寸法安定性とを併せ持つことができることを見出した。硬化体の含水率は、例えば、養生後に得た未乾燥の硬化体を後述の方法で乾燥することにより、10.0 質量%以下の値に調節できる。通常、未乾燥の硬化体を乾燥すると、比較的高い温度（例えば 100℃より高い温度）で乾燥した場合は特に、未乾燥の硬化体の表面および内部にひび割れが生じ、その結果、硬化体の力学的強度は低下する。特に繊維で補強されて

いない未乾燥の硬化体では、ひび割れが多数生じ、硬化体の力学的強度は著しく低下する。しかし、本発明では、硬化体が特定の組成を有する硬化性組成物に基づくことにより、このような力学的強度の低下を回避するどころか、向上した力学的強度を得ることができた、と考えられる。即ち、乾燥（好ましくは比較的高い温度での乾燥）により、硬化反応を実質上完全に進行させるとともに、繊維とポリマーマトリックスとの更なる緻密化を実現し、それにより繊維補強効果を増進することができ、その結果、硬化体の高い曲げ強度および高い曲げタフネスを達成できた、と考えられる。ただし、上記は推定であり、本発明はこれらの作用機構に限定されない。

[0011] 硬化体の含水率は、硬化体の総質量に対して、好ましくは9.0質量%以下、より好ましくは8.0質量%以下、更に好ましくは5.0質量%以下、特に好ましくは3.0質量%以下である。硬化体の含水率が前記上限値以下であると、より高い曲げ強度およびより高い曲げタフネスを有する硬化体を得やすい。硬化体の含水率は、例えば、養生後に得た未乾燥の硬化体を後述の方法で乾燥することにより、前記上限値以下の値に調節できる。硬化体の含水率の下限値は特に限定されない。硬化体の含水率は、0質量%であってもよい。硬化体の含水率は、後述の実施例に記載の方法で測定できる。

[0012] < (A) アルミノケイ酸塩源 >

アルミノケイ酸塩源 (A) は、アルミノケイ酸塩 ( $xM_2O \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot nH_2O$ 、Mはアルカリ金属) を主成分として含有する。ここで、主成分とは、アルミノケイ酸塩源中で最も質量の多い成分を意味する。アルミノケイ酸塩源は、高アルカリ性溶液〔アルカリ活性剤 (B) の水溶液〕との接触により、アルミニウムおよびケイ素等の陽イオンを溶出し、これらが重縮合することにより、強固な  $SiO_4 \cdot AlO_4$  のポリマーネットワーク（ジオポリマー）が形成される。

[0013] アルミノケイ酸塩源 (A) は高炉スラグを含み、高炉スラグの含有率はアルミノケイ酸塩源 (A) の全固形分に対して40質量%以上である。高炉スラグの含有率が40質量%未満であると、硬化体が高い曲げ強度、高い曲げ

タフネスおよび高い寸法安定性を有することは困難である。高炉スラグの含有率は、アルミノケイ酸塩源（A）の全固形分に対して、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65質量%以上、特に好ましくは70質量%以上であり、100質量%であってもよい。高炉スラグの含有率が、前記下限値以上であると、得られる硬化体がより緻密な構造となりやすいため、より高い曲げ強度、より高い曲げタフネスおよびより高い寸法安定性を有する硬化体を得やすい。また、高炉スラグはメタカオリン等と比べると安価な原料であるため、高炉スラグの使用は製造コストに関する利点を有する。

[0014] 高炉スラグには、結晶質である徐冷スラグと、非晶質である水砕スラグとがあり、本発明ではいずれも使用できる。硬化体に更なる強度向上または養生促進をもたらしやすい観点から、水砕スラグを用いることが好ましい。

[0015] 高炉スラグ以外のアルミノケイ酸塩源（A）の好適な例としては、フライアッシュ、赤泥、および下水汚泥焼却灰等の産業廃棄物；天然アルミノシリケート鉱物およびそれらの仮焼物（例えばメタカオリン）、並びに火山灰等を挙げることができる。これらの物質は市販されており、本発明では、これらを単独で、または2つ以上組み合わせて使用してよい。

[0016] 本発明の一態様では、アルミノケイ酸塩源（A）は、高炉スラグに加えて、フライアッシュ、メタカオリンおよび赤泥からなる群から選択される少なくとも1つを更に含む。この態様では、アルミノケイ酸塩源（A）として高炉スラグを単独で用いた場合と比べて硬化体の緻密性が更に高まりやすいため、より高い曲げ強度、より高い曲げタフネスおよびより高い寸法安定性を有する硬化体を得やすい。この態様では、フライアッシュ、メタカオリンおよび赤泥からなる群から選択される少なくとも1つの含有率は、アルミノケイ酸塩源（A）の全固形分に対して、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下であり、高炉スラグの含有率は、アルミノケイ酸塩源（A）の全固形分

に対して、40質量%以上、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上であり、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である。

[0017] 高炉スラグの比表面積は、好ましくは1000～9000 cm<sup>2</sup>/g、より好ましくは2000～8000 cm<sup>2</sup>/g以上、更に好ましくは3000～7000 cm<sup>2</sup>/gである。高炉スラグの比表面積が前記下限値以上であり、前記上限値以下であると、高炉スラグが十分な反応サイトおよび好適な平均粒径を有しやすく、その結果、製造された硬化体において、より高い曲げ強度、より高い曲げタフネスおよびより高い寸法安定性が得られやすい。高炉スラグの比表面積は、例えば、高炉スラグを粉砕分級して特定の画分を用いることにより、前記下限値以上および前記上限値以下に調整できる。高炉スラグの比表面積は、例えば、レーザー回折・散乱法により測定できる。

[0018] アルミノケイ酸塩源（A）の含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは35質量%以上、特に好ましくは40質量%以上であり、好ましくは75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、特に好ましくは60質量%以下である。本発明における硬化体は通常、硬化性組成物を成形する工程を含む方法により製造される。硬化体を、例えば注型法または押出成形法により製造する場合、アルミノケイ酸塩源（A）の含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して、好ましくは25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、好ましくは70質量%以下、より好ましくは65質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。アルミノケイ酸塩源（A）の含有率が前記下限値以上であり、前記上限値以下であると、より高い曲げ強度、より高い曲げタフネスおよびより高い寸法安定性を有する硬化体を得やすい。

[0019] <（B）アルカリ活性剤>

本発明で用いられるアルカリ活性剤（B）は、水中で高アルカリ性を示し、前記アルミノケイ酸塩源（A）と接触すると、それを活性化させ、Aと



よびS i等の陽イオンを溶出させる作用を有する。

アルカリ活性剤（B）の含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して10質量%以下である。アルカリ活性剤（B）の含有率が10質量%より高いと、硬化体の高い寸法安定性を得ることは困難である。

[0020] アルカリ活性剤（B）の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウム等のようなアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸リチウム等のようなアルカリ金属炭酸塩を挙げることができ、これらを単独で、または2種以上組み合わせて使用してよい。

本発明における硬化性組成物が、これらの例示したアルカリ活性剤（B）を含有する場合、その含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは1質量%以上であり、10質量%以下、好ましくは9質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは7質量%以下、特に好ましくは6質量%以下である。この含有率が前記下限値以上であり、前記上限値以下であると、アルミノケイ酸塩源（A）の活性化が進行しやすくなるため、製造された硬化体において、より高い曲げ強度、より高い曲げタフネスおよびより高い寸法安定性が得られやすい。

[0021] アルカリ活性剤（B）の別の例として、アルカリ金属ケイ酸塩を挙げることができる。アルカリ金属ケイ酸塩は、アルミノケイ酸塩源（A）と接触すると、それを活性化させ作用を有することに加えて、ジオポリマーを形成するケイ酸モノマー〔Si(OH)<sub>4</sub>〕の供給源にもなり得る。

[0022] アルカリ金属ケイ酸塩の好適な例としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム等を挙げることができ、本発明では、これらを単独で、または2種以上組み合わせて使用してよい。安価である観点からは、ケイ酸ナトリウムを使用することが好ましい。また、製造コストという利点を損なわない範囲で、ケイ酸ナトリウムの一部をケイ酸カリウムに置き換えてもよい。ケイ酸ナトリウムは、ケイ酸ナトリウムを水に溶かして加熱することにより得られる水ガラス（ケイ酸ナトリウムの濃い水溶液）の形態で使用

してもよい。

[0023] アルカリ金属ケイ酸塩は通常、水溶液の形態で使用される。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液におけるアルカリ金属／水のモル比は、0.02以上であることが好ましい。モル比が高いほど得られる硬化体の強度が高まるため、前記モル比は高いほど好ましいが、水が少ないほど、アルミノケイ酸塩源（A）、アルカリ活性剤（B）および耐アルカリ性繊維（C）を含有する硬化性組成物の流動性が低下し、成形が困難になる。そのため、前記モル比は、好ましくは0.03～0.20、より好ましくは0.04～0.15、特に好ましくは0.06～0.12である。

[0024] 本発明における硬化性組成物が、アルカリ活性剤（B）としてアルカリ金属ケイ酸塩を含有する場合、その含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは1質量%以上であり、10質量%以下、好ましくは8質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは6質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。この含有率が前記下限値以上であり、前記上限値以下であると、製造された硬化体において、より高い曲げ強度、より高い曲げタフネスおよびより高い寸法安定性が得られやすい。

[0025] 本発明における硬化性組成物は、アルカリ活性剤（B）として、上述したようなアルカリ金属水酸化物および／またはアルカリ金属炭酸塩と、上述したようなアルカリ金属ケイ酸塩との組み合わせ、好ましくは、上述したようなアルカリ金属水酸化物と、上述したようなアルカリ金属ケイ酸塩との組み合わせを含有してもよい。本発明における硬化性組成物が、アルカリ活性剤（B）として、そのような組み合わせを含有する場合、より高い曲げ強度、より高い曲げタフネスおよび高い寸法安定性を有する硬化体を得られやすい。

[0026] 本発明における硬化性組成物が、アルカリ活性剤（B）として、上述したような組み合わせを含有する場合、その含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して、好ましくは0.6質量%以上、より好ましくは1.5質量%以上

、更に好ましくは3質量%以上であり、10質量%以下、好ましくは9質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは7質量%以下、特に好ましくは6質量%以下である。この含有率が前記下限値以上であり、前記上限値以下であると、製造された硬化体において、より高い曲げ強度、より高い曲げタフネスおよびより高い寸法安定性が得られやすい。

[0027] < (C) 耐アルカリ性繊維 >

本発明で用いられる耐アルカリ性繊維 (C) は、硬化体の曲げ強度および曲げタフネスを高める作用を有する。更に、硬化性組成物を養生、乾燥させる過程で発生する可能性があるひび割れを抑制することで、硬化体の曲げ強度や寸法安定性の低下を防ぐことが可能となる。

[0028] 耐アルカリ性繊維 (C) は、アルカリに対する化学的な耐久性を有する限り、無機繊維であっても有機繊維であってもよい。耐アルカリ性無機繊維の例としては、耐アルカリ性ガラス繊維、鋼繊維 (スチールファイバー)、ステンレスファイバーおよび炭素繊維等を挙げることができる。耐アルカリ性有機繊維の例としては、ポリビニルアルコール (以下、PVAと称することがある) 系繊維、ポリオレフィン系繊維 (例えば、ポリエチレン繊維およびポリプロピレン繊維等)、超高分子量ポリエチレン繊維、ポリアミド系繊維 (ポリアミド6、ポリアミド6, 6、およびポリアミド6, 10等)、アラミド繊維 (特にパラアラミド繊維)、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール系繊維 [例えばポリパラフェニレンベンゾオキサゾール (PBO) 繊維]、ナイロン繊維、アクリル繊維、レーヨン系繊維 (例えば、ポリノジック繊維および溶剤紡糸セルロース繊維等)、ポリフェニレンサルファイド繊維 (PPS繊維)、並びにポリエーテルエーテルケトン繊維 (PEEK繊維) 等の各種耐アルカリ性繊維等を挙げることができる。これらの耐アルカリ性繊維は、単独で、または2種以上組み合わせて使用してよい。

[0029] これらのうち、ポリビニルアルコール系繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、アクリル繊維、アラミド繊維およびナイロン繊維が、硬化体により優れた補強性を付与しやすく、低コストで製造できる観点から好まし

く使用される。従って、本発明の一態様においては、耐アルカリ性繊維（C）は、ポリビニルアルコール系繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、アクリル繊維、アラミド繊維およびナイロン繊維からなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

[0030] 耐アルカリ性繊維（C）の平均繊維径は、好ましくは $1000\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $250\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $75\mu\text{m}$ 以下である。耐アルカリ性繊維（C）の平均繊維径は、通常 $3\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $7\mu\text{m}$ 以上である。耐アルカリ性繊維（C）の平均繊維径が前記上限値以下であると、そのような耐アルカリ性繊維（C）は、十分な繊維強度を兼ね備え、工業的に安定的に生産しやすい。耐アルカリ性繊維（C）の平均繊維径が前記下限値以上であると、ポリマーマトリックスにおいて繊維がより均一に分散されやすい。ここで、本発明において、ポリマーマトリックス（以下において、「マトリックス」と称することもある）とは、硬化体において耐アルカリ性繊維（C）を結合しているポリマー部を意味する。

[0031] 耐アルカリ性繊維（C）は、硬化性組成物中での繊維の良好な分散性と硬化性組成物の硬化後の良好な補強性とを両立しやすい観点から、そのアスペクト比は、好ましくは15以上、より好ましくは30以上、更に好ましくは40以上、特に好ましくは50以上であり、好ましくは2500以下、より好ましくは2000以下、更に好ましくは1000以下、特に好ましくは500以下である。ここで、本発明において、アスペクト比とは、繊維長Lと繊維径Dとの比（ $L/D$ ）を意味する。

[0032] 耐アルカリ性繊維（C）の平均繊維径およびアスペクト比は、JIS L 1015「化学繊維ステープル試験方法（8.5.1）」に準拠して求めることができる。

[0033] 耐アルカリ性繊維（C）の平均繊維長は、硬化性組成物中での繊維の良好な分散性と硬化性組成物の硬化後の良好な補強性とを両立しやすい観点から

、好ましくは0.5～40mm、より好ましくは1～15mmである。

[0034] 本発明における耐アルカリ性繊維（C）の繊維引張強度は、好ましくは3cN/dtex以上、より好ましくは5cN/dtex以上、特に好ましくは7cN/dtex以上である。耐アルカリ性繊維（C）の繊維引張強度が上記下限値以上であると、硬化体に対する補強性能をより高めやすい。本発明における耐アルカリ性繊維（C）の繊維引張強度の上限値は、繊維の種類に応じて適宜設定されるが、例えば、30cN/dtex以下である。なお、繊維引張強度は、JIS L 1015「化学繊維ステープル試験方法（8.5.1）」に準拠して求めることができる。

[0035] 耐アルカリ性繊維（C）としてPVA系繊維、例えばビニロン繊維を用いる場合、下記特性を有するPVA系繊維を用いてよい。PVA系繊維を構成するPVA系ポリマーの重合度は、目的に応じて適宜選択でき、特に限定されない。得られる繊維の機械的特性等を考慮すると、30℃水溶液の粘度から求めた、PVA系ポリマーの平均重合度は、好ましくは500～2000程度、より好ましくは800～1500程度、特に好ましくは1000～10000程度である。このうち、得られる繊維の強度の観点から、PVA系ポリマーの平均重合度は、好ましくは1000以上、より好ましくは1200以上、より好ましくは1500以上、特に好ましくは1750以上である。PVA系ポリマーは、平均重合度1000以上3000未満の中重合度品であってもよいし、平均重合度3000以上の高重合度品であってもよい。

[0036] PVA系ポリマーのけん化度も、目的に応じて適宜選択でき、特に限定されない。得られる繊維の力学的物性の点から、PVA系ポリマーのけん化度は、例えば95モル%以上、好ましくは98モル%以上であってよい。PVA系ポリマーのけん化度は99モル%以上であってもよく、99.8モル%以上であってもよい。PVA系ポリマーのけん化度が上記下限値以上であると、得られる繊維について、良好な機械的特性、工程通過性および製造コスト等が得られやすい。

[0037] 本発明に用いられるPVA系繊維は、このようなPVA系ポリマーを溶剤に溶解し、湿式、乾湿式または乾式のいずれかの方法により紡糸し、乾熱延伸することにより製造される。湿式紡糸とは、紡糸ノズルから直接固化浴に紡糸原液を吐出する方法のことである。乾湿式紡糸とは、紡糸ノズルから一旦任意の距離の空气中または不活性ガス中に紡糸原液を吐出し、その後に固化浴に導入する方法のことである。乾式紡糸とは、空气中または不活性ガス中に紡糸原液を吐出する方法のことである。PVA系繊維は、紡糸後、必要に応じて延伸処理が行われてもよい。また、PVA系繊維で一般的に行われているアセタール化処理等が行われてもよい。

[0038] PVA系繊維の紡糸原液に用いられる溶剤としては、PVAを溶解することが可能な溶剤であれば特に限定されない。例えば、水、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよび多価アルコール(例えば、グリセリン、エチレングリコールおよびトリエチレングリコール等)等の1種または2種以上を組み合わせ用いてよい。本発明では、湿式紡糸を行う場合、溶剤としては水または有機系の溶剤を用いることが好ましい。この中でも、供給容易性および環境負荷への影響の観点から、水およびDMSOが特に好ましい。紡糸原液中のポリマー濃度は、PVA系ポリマーの組成および重合度、並びに溶剤の種類によって異なるが、一般的には6~60質量%である。

[0039] 乾式紡糸でも、上記の溶剤を用いてよい。その場合、水を用いても、有機系の溶剤を用いてもよい。

[0040] 本発明の効果を損なわない範囲であれば、紡糸原液には、PVA系ポリマー以外に、目的に応じて添加剤等が含まれていてもよい。添加剤の例としては、硼酸、界面活性剤、酸化防止剤、分解抑制剤、凍結防止剤、pH調整剤、隠蔽剤、着色剤および油剤等を挙げることができる。

[0041] 固化浴で用いられる溶剤は、紡糸原液で用いられる溶剤の種類に応じて適宜選択してよい。紡糸原液が水溶液の場合、固化浴としては、PVA系ポリマーに対して固化能を有する無機塩類(例えば、硫酸ナトリウム、硫酸アン

モニウム、炭酸ナトリウムまたは水酸化ナトリウム等)の水溶液およびアルカリ性水溶液を用いてよい。紡糸原液が有機溶剤溶液の場合、固化浴としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトン等のケトン類等の、PVA系ポリマーに対して固化能を有する有機溶剤を用いてよい。

[0042] 本発明においては、乾式紡糸で得られるPVA系繊維、または水または有機溶剤を溶剤とする紡糸原液から湿式紡糸で得られるPVA系繊維が、繊維引張強度の観点から好ましい。

[0043] 固化された原糸から紡糸原液の溶剤を抽出除去するために、抽出浴を通しててもよく、抽出時に同時に原糸を湿延伸してもよい。また、湿延伸後、繊維を乾燥させ、必要に応じて、更に乾熱延伸を行ってもよい。延伸を行う場合、総延伸倍率(湿延伸と乾燥後の延伸倍率の積)として、例えば5~25倍、好ましくは8~20倍程度の延伸を行ってもよい。

[0044] 耐アルカリ性繊維(C)として、市販の繊維を使用してもよく、その例としては、株式会社クラレ製ポリビニルアルコール系繊維、バルチップ株式会社製ポリプロピレン繊維、東レ株式会社製ナイロン繊維等の有機繊維、並びに日本電気硝子株式会社製および太平洋マテリアル株式会社製ガラス繊維等の無機繊維を挙げることができる。

[0045] 本発明の一態様において、耐アルカリ性繊維(C)の含有率は、硬化体の全固形分に対して、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上、特に好ましくは0.3質量%以上であり、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。耐アルカリ性繊維の含有率が前記下限値以上であり、前記上限値以下であると、製造された硬化体において、より高い曲げ強度およびより高い曲げタフネスが得られやすい。硬化体における耐アルカリ性繊維(C)の含有率は、後述の実施例に記載の方法で測定できる。

[0046] < (D) スラグ刺激剤 >

本発明における硬化体は、スラグ刺激剤 (D) を更に含んでもよい。本発明における硬化性組成物にスラグ刺激剤 (D) を添加すると、より高い曲げ強度および／またはより高い曲げタフネスを有する硬化体を得やすい。また、養生時間を短縮することもでき、短縮した養生時間であっても、より高い曲げ強度および／またはより高い曲げタフネスを有する硬化体を得やすい。

[0047] スラグ刺激剤 (D) の例としては、硫酸アルミニウム、水酸化カルシウム、硫酸ナトリウムおよびアルミン酸ナトリウム等を挙げることができ、これらを単独で、または2種以上組み合わせて使用してよい。これらの中でも、高い曲げタフネスまたは高い寸法安定性を得やすい観点から、硫酸アルミニウム、水酸化カルシウムおよびアルミン酸ナトリウムからなる群から選択される1種以上を硬化体が含むことが好ましい。

[0048] 本発明における硬化体がスラグ刺激剤 (D) を含む場合、その含有率は、硬化体の全固形分に対して、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上、特に好ましくは0.3質量%以上であり、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2.5質量%以下、更に好ましくは2質量%以下、特に好ましくは1.5質量%以下である。前記含有率が、前記下限値以上であり、前記上限値以下であると、上述したスラグ刺激剤 (D) の添加による効果を得やすい。

[0049] < (E) 骨材 >

本発明における硬化体は、骨材 (E) を更に含んでよい。本発明における硬化体が骨材 (E) を含む場合、その含有率は、硬化体の全固形分に対して、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上、特に好ましくは40質量%以上であり、好ましくは75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、特に好ましくは60質量%以下である。

従って、本発明の好ましい一態様では、硬化体は骨材 (E) を更に含み、骨材 (E) の含有率は、硬化体の全固形分に対して15質量%以上、75



質量％以下である。

前記含有率が、前記下限値以上であり、前記上限値以下であると、上述した骨材（E）の添加による効果を得やすい。

[0050] 骨材（E）としては、コンクリートまたはモルタルに一般に使用される骨材を使用してよい。骨材（E）は、先に記載したアルミノケイ酸塩源（A）とは異なる。骨材は、粒子の大きさによって細骨材と粗骨材に、成因によって天然骨材と人工骨材に、密度によって軽量骨材と普通骨材と重量骨材とに分類される。これらの骨材は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用してよい。

[0051] 細骨材は、粒径が5 mm以下の骨材であってよく、その例として、粒径が5 mm以下の砂類；珪石、スラグ、スラグ粒子、各種汚泥および岩石鉱物等の無機質材を粉末化または顆粒状化した細骨材等を挙げることができる。砂類の例としては、川砂、山砂、海砂、砕砂、珪砂、鉱滓、ガラス砂、鉄砂、灰砂、炭酸カルシウムおよび人工砂等の砂類を挙げることができる。これらの細骨材は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用してよい。

[0052] 粗骨材は、粒径5 mm以上の粒子が粗骨材の総量に基づいて85質量％以上含まれる骨材である。粗骨材は、粒径5 mm超の粒子からなるものであってもよい。粗骨材の例としては、各種砂利類、人工骨材および再生骨材（建築廃材の再生骨材等）等を挙げることができる。これらの粗骨材は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用してよい。

[0053] 軽量骨材の例としては、火山砂利、膨張スラグおよび炭殻等の天然軽量骨材、並びに発泡真珠岩、発泡パーライト、発泡黒よう石、バーミキュライト、シラスバルーンおよびフライアッシュマイクロバルーン等の人工軽量骨材を挙げることができる。これらの軽量骨材は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用してよい。

[0054] また、本発明における硬化体は、上記骨材（E）に加え、機能性骨材を更に含んでもよい。機能性骨材の例としては、有色の骨材、硬質の骨材、弾性

を有する骨材、および特定の形状を有する骨材等を挙げることができ、具体的には、層状ケイ酸塩（例えば、マイカ、タルクおよびカオリン）、アルミナおよびシリカ等を挙げることができる。骨材に対する機能性骨材の割合は、それぞれの種類に応じて適宜設定することが可能であり、例えば、骨材と機能性骨材との質量比（骨材／機能性骨材）は、 $99/1 \sim 70/30$ であってよく、好ましくは $98/2 \sim 75/25$ であってよく、より好ましくは $97/3 \sim 80/20$ であってよい。これらの機能性骨材は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用してよい。

[0055] <（F）その他の粉体>

本発明における硬化体は、その他の粉体（F）として、アルミノケイ酸塩源（A）および骨材（E）以外の粉体を更に含んでよい。その他の粉体（F）の例としては、微粉状物質（例えば、シリカヒューム、消石灰、生石灰、アルミナおよびベントナイト等）、硫酸カルシウム誘導体（例えば、二水石膏、 $\alpha$ 型または $\beta$ 型の半水石膏、および無水石膏等）、発泡剤（例えば、アルミニウム粉末等）、発泡助剤（例えば、ステアリン酸金属塩、パルミチン酸金属塩等の金属石鹸等）、流動化剤（例えば、グルコン酸ナトリウム、L-酒石酸ナトリウム等）を挙げることができ、これらを単独で、または2種以上組み合わせ使用してよい。これらの中でも、高い曲げ強度や高い寸法安定性を得やすい観点から、シリカヒューム、硫酸カルシウム誘導体、および流動化剤からなる群から選択される1種以上を硬化体が含むことが好ましい。特に、硬化体が硫酸カルシウム誘導体を含むと、硬化体においてひび割れが抑制されやすいため好ましい。更に、硬化性組成物が流動化剤を含むと、硬化体組成物の可使時間を長くすることが可能となり、その結果、繊維を均一に混合しやすいため好ましい。また、発泡剤または発泡助剤を用いたり、その他粉体（F）の配合量を多くしたりすることにより、硬化体を軽量化することができる。

[0056] 本発明における硬化体がその他の粉体（F）を含む場合、その含有率は、硬化体の全固形分に対して、好ましくは0.01質量%以上、より好ましく

は0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、特に好ましくは1質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下、特に好ましくは20質量%以下、ことさら好ましくは15質量%以下である。また、別の一態様では、前記含有率が10質量%以下、7質量%以下、5質量%以下、または3質量%以下であることも好ましい。前記含有率が、前記下限値以上であり、前記上限値以下であると、上述したその他の粉体（F）の添加による効果を得やすい。

[0057] 本発明の好ましい一態様では、硬化体は硫酸カルシウム誘導体を更に含み、硫酸カルシウム誘導体の含有率は、硬化体の全固形分に対して0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、20質量%以下、より好ましくは15質量%以下である。また、別の一態様では、前記含有率が3質量%以下、または2質量%以下であることも好ましい。

[0058] <（G）成形助剤>

本発明における硬化体は通常、硬化性組成物を成形する工程を含む方法により製造される。従って、必要に応じて、硬化性組成物に成形助剤（G）を添加してもよい。成形助剤（G）を添加することにより、硬化性組成物の成形斑を低減することができる。

[0059] 成形助剤（G）の例としては、パルプ、増粘剤（例えば、水溶性高分子物質であるメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロース等のセルロースエーテル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、リグニンスルホン酸塩等）および各種混和剤（例えば、AE剤、流動化剤、減水剤、高性能減水剤、AE減水剤、高性能AE減水剤、保水剤、撥水剤、膨張剤、硬化促進剤）を挙げることができる。これらを単独で、または2つ以上組み合わせて使用してよい。硬化性組成物に成形助剤（G）を添加する場合、その添加率は、硬化性組成物の全固形分に対して、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、特に好ましくは1質量

%以上であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは6質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。前記添加率が前記下限値以上であり、前記上限値以下であると、上述した成形助剤の添加による効果を得やすい。

[0060] 硬化体において繊維が凝集していると、その箇所に起因して物性が低下するため、繊維凝集度を小さくすることが、硬化体の高い曲げ強度および高い寸法安定性を得る上で重要となる。硬化体の繊維凝集度は、好ましくは10%以下、より好ましくは8%以下、更に好ましくは6%以下である。繊維凝集度の下限値は0%以上であればよい。なお、本明細書における繊維凝集度は、後述する実施例に記載の方法により求められる。繊維凝集度が上記の上限値以下である場合、最終的に得られる成形体の力学的強度を向上させやすい。

[0061] 硬化体の全体または一部から、10gとなるように切り出した10個の切出片に含まれる耐アルカリ性繊維(C)の平均含有率の変動係数は、好ましくは30%以下、より好ましくは25%以下、特に好ましくは20%以下である。耐アルカリ性繊維(C)の平均含有率の変動係数が小さいほど、硬化体に含まれる耐アルカリ性繊維(C)がより均一に分散していることを意味しており、従って、硬化体において、より安定した品質、より高い強度が得られやすい。上記変動係数は、後述する実施例に記載の方法により求められる。

[0062] 硬化体のJIS A 1408に準拠して測定される曲げ比例限界強度は、好ましくは3N/mm<sup>2</sup>以上、より好ましくは5N/mm<sup>2</sup>以上、更に好ましくは5.5N/mm<sup>2</sup>以上、より更に好ましくは6N/mm<sup>2</sup>以上、特に好ましくは7N/mm<sup>2</sup>以上である。曲げ比例限界強度の上限値は特に限定されない。曲げ比例限界強度は、通常は30N/mm<sup>2</sup>以下である。

[0063] 硬化体のJIS A 1408に準拠して測定される最大曲げ強度は、好ましくは3N/mm<sup>2</sup>以上、より好ましくは5N/mm<sup>2</sup>以上、更に好ましくは7N/mm<sup>2</sup>以上である。最大曲げ強度の上限値は特に限定されない。最大

曲げ強度は、通常は $50\text{ N/mm}^2$ 以下である。

[0064] 硬化体の J I S A 1408 に準拠して測定される曲げタフネスは、好ましくは $50\text{ N/mm}$ 以上、より好ましくは $100\text{ N/mm}$ 以上、更に好ましくは $200\text{ N/mm}$ 以上である。曲げタフネスの上限値は特に限定されない。曲げタフネスは、通常は $1500\text{ N/mm}$ 以下である。

[0065] 硬化体の J I S A 5430 に準拠して測定される寸法変化率は、好ましくは $0.12\%$ 以下、より好ましくは $0.10\%$ 以下、更に好ましくは $0.08\%$ 以下である。

[0066] <硬化体の製造方法>

本発明の硬化体は、例えば、  
アルミノケイ酸塩源（A）およびアルカリ活性剤（B）を含む成分を、水と共に混合する工程、  
得られた混合物に耐アルカリ性繊維（C）を加えて更に混合することにより硬化性組成物を調製する工程、並びに  
得られた硬化性組成物を成形、養生および乾燥することにより硬化体を得る工程  
を含む方法により製造することができる。

[0067] 必要に応じて用いてよいスラグ刺激剤（D）、骨材（E）、その他の粉体（F）および成形助剤（G）を用いる場合、これらの任意成分は、アルミノケイ酸塩源（A）およびアルカリ活性剤（B）を含む成分を水と混合する最初の混合工程において添加することができる。

この製造方法において使用されるアルミノケイ酸塩源（A）、アルカリ活性剤（B）および耐アルカリ性繊維（C）、並びに任意に用いてよいスラグ刺激剤（D）、骨材（E）、その他の粉体（F）および成形助剤（G）としては、先の<（A）アルミノケイ酸塩源>、<（B）アルカリ活性剤>、<（C）耐アルカリ性繊維>、<（D）スラグ刺激剤>、<（E）骨材>、<（F）その他の粉体>および<（G）成形助剤>の段落において記載したものをそれぞれ使用することができる。

[0068] 最初の混合工程における混合方法は特に限定されず、通常は、室温（例えば25℃）で、公知または慣用のミキサー等（例えば、モルタルミキサー、可傾式ミキサー、トラックミキサー、2軸式ミキサー、オムニミキサー、パンミキサー、プラネタリーミキサーおよびアイリッヒミキサー等）を用いて混合することができる。各成分をミキサー等に投入する順序は特に限定されない。水の量もまた特に限定されないが、硬化性組成物が過剰な水を含有することなく、均一な硬化性組成物が得られやすい観点から、通常は、アルミノケイ酸塩源（A）100質量部に対して30～300質量部である。水は、独立して添加してもよいし、または、アルカリ活性剤（B）として水ガラスを使用する場合はその溶媒としての水の形態で添加してもよい。水溶性の物質〔例えば、アルカリ活性剤（B）、および添加する場合は水溶性の任意成分〔例えば、スラグ刺激剤（D）である硫酸アルミニウム〕〕を予め水に溶解して水溶液とした後に、得られた水溶液と、水不溶性成分〔例えば、アルミノケイ酸塩源（A）、添加する場合は水不溶性の任意成分（例えば、骨材（E））〕とを混合してもよい。その際、前記水溶液と、前記水不溶性成分を別個に混合して得られた混合物とを混合してもよい。また、いずれの混合時間も特に限定されず、均一な混合物が得られるまで混合すればよい。

[0069] 次いで、得られた混合物に、耐アルカリ性繊維（C）を加えて更に混合する。耐アルカリ性繊維（C）は、所定量を一度に加えてもよいし、または2回以上に分けて加えてもよい。耐アルカリ性繊維（C）を加える方法としては、均一な硬化性組成物が得られやすい観点からは、一方向に引き揃えて収束した状態の繊維を加えることが好ましい。繊維を添加した後の混合時間は特に限定されず、均一な硬化性組成物が得られるまで混合すればよい。また、耐アルカリ性繊維（C）を均一に混合する上で、混合時の混合物の温度も重要となる。混合物の温度は、好ましくは10～50℃、より好ましくは15～40℃、更に好ましくは20～35℃である。この混合物の温度が前記下限値以上であり、前記上限値以下であると、繊維を均一に混合しやすくなる。

[0070] 続いて、得られた硬化性組成物を成形した後に、脱型または移送等の製造工程に耐えられるよう硬化性組成物の養生を実施する。本発明における製造方法において、得られた硬化性組成物は、開放された型枠に硬化性組成物を流し込む、いわゆる注型法、硬化性組成物をプレスまたは吸引して脱水する脱水成形法、密閉された型枠に硬化性組成物を注入する射出成形法、或いは口金を通して一定の形状のものが成形できる押出成形法等、公知の技術を用いて成形することができる。押出成形法では真空押出機を用いてもよい。また、成形の際、必要に応じて圧力および／または振動を加えてもよく、硬化性組成物を、上面成形型またはロール等を用いてプレスにより押圧してもよい。養生は、通常は、常圧または加圧下、20～95℃の温度、例えば25℃または90℃で、20～99%の相対湿度で行ってよい。養生時間は、養生を実施する圧力、温度および／または湿度に応じて適宜設定される。圧力、温度および湿度が高い程、養生時間は短くなり得、圧力、温度および湿度が低い程、養生時間は長くなり得る。例えば温度80℃、湿度90%以上で常圧蒸気養生（湿潤養生）を行う場合には、4～24時間程度養生すればよい。養生により硬化性組成物が硬化する。その後、追加養生を実施してもよく、その場合、追加養生の養生条件は最初の養生と同一であってもよいし、異なってもよい。

[0071] 養生後に得た未乾燥の硬化体を、所定の含水率が得られるまで乾燥する。硬化体は、特定の含水率を有することにより、高い曲げ強度と高い寸法安定性とを併せ持つことができる。

[0072] 乾燥温度は、より高い曲げ強度およびより高い曲げタフネスを得やすい観点から、好ましくは60℃以上、より好ましくは80℃以上、更に好ましくは100℃以上、特に好ましくは100℃より高い温度（例えば105℃以上）である。乾燥温度は、高すぎる温度に起因したひび割れ発生の問題を回避しやすい観点から、好ましくは250℃以下、より好ましくは200℃以下、特に好ましくは160℃以下である。

乾燥時間は、未乾燥の硬化体の寸法または形状、乾燥温度等に応じて適宜

選択すればよい。

[0073] 未乾燥の硬化体の乾燥方法は特に限定されない。例えば熱風乾燥方式を用いて乾燥することができる。乾燥を効率よく行うために、乾燥機内を一定時間かけて昇温（例えば30℃/h）させ、乾燥する硬化体の温度を均一に昇温させた後、所定の乾燥温度・時間にて乾燥させることが好ましい。

[0074] 得られた硬化体は、特定の組成に起因した優れた均一性を有する硬化性組成物に基づき、特定の含水率を有するため、また、上記方法により製造することによって硬化反応が実質上完全に進行し、繊維とポリマーマトリックスとの更なる緻密化が実現すると考えられるため、高い曲げ強度および高い寸法安定性を併せ持つことができる。

## 実施例

[0075] 以下、実施例および比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、実施例および比較例中の各物性は、以下の方法により測定または評価した。

[0076] [硬化体の含水率]

硬化体の含水率を測定する際の硬化体の初期の含水率を一定に調整するため、40℃に設定した乾燥機において、測定する硬化体を72時間乾燥し、硬化体の質量を測定した。この質量を硬化体の基準質量 $W_1$ （g）とした。

次に、100℃に設定した乾燥機において、硬化体を24時間乾燥し、硬化体の質量 $W_2$ （g）を測定した。下記式により、硬化体の含水率X（質量%）を算出した。

[数1]

$$\text{硬化体の含水率 } X(\text{質量}\%) = \{(W_2 - W_1) / W_1\} \times 100$$

[0077] [硬化体の曲げ強度および曲げタフネス]

硬化体の曲げ強度および曲げタフネスを測定する際の硬化体の含水率を一定に調整するため、40℃に設定した乾燥機において、測定する硬化体を72時間乾燥した。次いで、硬化体の曲げ強度および曲げタフネスを、JIS



A 1408に準拠して測定した。曲げ強度は、島津製作所製オートグラフ「AG-50kNX」を用い、中央載荷方式で曲げスパン14.6cmおよび試験速度（載荷ヘッドスピード）2mm／分の条件で測定した。表5におけるLOPおよびMORは各々、曲げ比例限界強度および最大曲げ強度を意味する。

[0078] [寸法変化率の測定方法]

硬化体の寸法変化率は、JIS A 5430に準拠して測定した。

まず、測定する硬化体を乾燥機に入れ、その温度を60℃±3℃で24時間を保った後、取り出した。取り出した硬化体をシリカゲルで調湿したデシケータに入れ、20±1.5℃になるまで放置した。次に、硬化体に乳色ガラスを貼り、標線間が約140mmになるように標線を刻み、1/500mmの精度を持つコンパレータで標線間の長さを測定し、その長さを $L_1$  (mm)とした。続いて、硬化体の長さ方向が水平になるようこぼ立てし、硬化体の上端が水面下約30mmに位置するようにして、20℃±1.5℃の水中に浸漬した。24時間後、水中から硬化体を取り出して表面に付着した水を拭き取り、標線間の長さを再び測定し、その長さを $L_2$  (mm)とした。下記式により、吸水による寸法変化率 $Y$  (%)を算出した。

[数2]

$$\text{吸水による寸法変化率} Y(\%) = \{(L_2 - L_1) / L_1\} \times 100$$

寸法変化率 $Y$ が小さいほど、寸法安定性が高いことを意味する。

[0079] [耐アルカリ性繊維 (C) の含有率および平均含有率の変動係数]

硬化体から、10gとなるように片を切り出し、それら切出片のうち11個を任意に選択し、105℃で3時間乾燥後、各々の切出片の重量 ( $W_1 \sim W_{11}$  (g)) を測定した。

11個の切出片のうちの1つを乳鉢で粉砕した。ここでは、 $W_{11}$  (g) の重量を有する切出片を粉砕したものとして説明する。粉砕後、粉砕物に水を添加して10メッシュの金網で濾過することにより、耐アルカリ性繊維 (C

）とマトリックスとを分離した。次いで、濾液を更に濾紙で濾過することで、マトリックスを回収し、105℃で3時間乾燥後、マトリックスの重量 $W_{11-1}$  (g)を精秤した。その後、600℃のマッフル炉に30分間投入した後、冷却してマトリックスの重量 $W_{11-2}$  (g)を測り、下記式によりマトリックスの重量減少率 $X$  (%)を算出した。

[数3]

$$\text{マトリックスの重量減少率}X(\%) = \{(W_{11-1} - W_{11-2}) / W_{11-1}\} \times 100$$

次いで、残り10個の切出片( $W_1 \sim W_{10}$  (g)の重量を有する切出片)を600℃のマッフル炉に30分間投入して、切出片に含まれる耐アルカリ性繊維(C)を燃焼させた後、冷却して各々の重量( $W_{1-1} \sim W_{10-1}$  (g))を測定した。

$W_1$  (g)の重量を有する切出片における耐アルカリ性繊維(C)の含有率を、下記式により算出した。

[数4]

$$\begin{aligned} & W_1 \text{の重量を有する切出片における耐アルカリ性繊維(C)の含有率}(\%) \\ & = \{[W_1 \times (100 - X) / 100 - W_{1-1}] / W_1\} \times 100 \end{aligned}$$

$W_2 \sim W_{10}$  (g)の重量を有する切出片の各々についても同様に、耐アルカリ性繊維(C)の含有率を算出した。

更に、 $W_1 \sim W_{10}$  (g)の重量を有する切出片の耐アルカリ性繊維(C)の含有率の標準偏差と平均値とを算出し、下記式により、耐アルカリ性繊維(C)の平均含有率の変動係数を算出した。

[数5]

$$\begin{aligned} & \text{耐アルカリ性繊維(C)の含有率の変動係数}(\%) \\ & = \{ \text{各切出片の耐アルカリ性繊維(C)の含有率}(\%) \text{の標準偏差} / \text{耐アルカリ性繊維(C)の含有率の平均値}(\%) \} \times 100 \end{aligned}$$

また、上記方法により求めた、 $W_1 \sim W_{10}$  (g)の重量を有する切出片の各々における耐アルカリ性繊維(C)の含有率から、各切出片100質量部に

対する耐アルカリ性繊維（C）の部数を算出し、その平均値を求めて、硬化体100質量部に対する耐アルカリ性繊維（C）の部数とした。

[0080] [硬化体の繊維凝集度]

硬化体から、100gとなるように片を切り出し、乳鉢で粉砕した。粉砕後、粉砕物に水を添加して10メッシュの金網で濾過することにより、耐アルカリ性繊維（C）とマトリックスとを分離した。金網上に残る繊維の中から、繊維の凝集により形成されたファイバーボール（繊維が20本以上束または塊となった凝集物）をピンセットで取出し、金網上に残った繊維についても取出し、それぞれの繊維を100℃に設定した乾燥機において24時間かけて乾燥し、分散した繊維の質量 $W_a$ （g）、繊維の凝集により形成されたファイバーボールの質量 $W_b$ （g）をそれぞれ測定した。繊維凝集度（硬化体に含まれる耐アルカリ性繊維（C）の総質量に対するファイバーボールの質量）は、下記式により算出した。

[数6]

$$\text{硬化体の繊維凝集度}(\%) = \{W_b / (W_a + W_b)\} \times 100$$

[0081] [実施例1]

後に記載する表1および表2に記載の材料を用い、表2に記載の割合で硬化性組成物を調製し、得られた硬化性組成物の硬化体を製造した。

具体的には、まず、水酸化ナトリウムを、アルミノケイ酸塩源（A）およびその他の粉体（F）の総質量に対して35質量%に相当する量の水に溶解してアルカリ活性剤（B）の溶液を調製した。次に、アルミノケイ酸塩源（A）である高炉水砕スラグ（ファインセラメント20A：比表面積 $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ ）36.8質量%およびフライアッシュ（四電ビジネス株式会社製：四電フライアッシュⅠⅠ種）9.7質量%、その他の粉体（F）であるシリカヒューム（巴工業株式会社製：EFACOシリカヒューム）2.0質量%、並びに骨材（E）である砂（2：1の質量割合の東北珪砂株式会社製5号珪砂および東北珪砂株式会社製7号珪砂）48.0質量%をモルタルミキサ

一に投入して1分間混合した後、前記アルカリ活性剤溶液をモルタルミキサーに投入して1分間混合した。続いて、0.1質量%のその他の粉体（F）であるグルコン酸ナトリウムをモルタルミキサーに投入して更に3分間混合した。次いで、耐アルカリ性繊維（C）として、一方向に引き揃えて収束した0.7質量%のPVA繊維（株式会社クラレ製ポリビニルアルコール系繊維、以下において「PVA1」と称する）をモルタルミキサーに投入して更に1分間混合し、硬化性組成物を得た。得られた硬化性組成物を、幅4cm×長さ18cm×厚さ1cmの型枠に流し込み、常圧下、90℃×RH95%の条件下で24時間養生した後、脱型を行った。これを、110℃に設定した送風定温乾燥機において4時間乾燥することにより、硬化体を製造した。

得られた硬化体について、先に記載したように評価を実施した。結果を表5に示す。

[0082] [実施例2～3]

乾燥条件を表2に記載の条件に変更したこと以外は実施例1と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0083] [実施例4]

表2に記載の通り、耐アルカリ性繊維の割合を0.7質量%から1.4質量%に変更し、それに伴い高炉スラグの割合および骨材（E）である砂の割合を変更したこと以外は実施例2と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0084] [実施例5]

表2に記載の通り、耐アルカリ性繊維の種類および割合を変更し、それに伴い高炉スラグの割合、フライアッシュの割合、シリカヒュームの割合および骨材（E）である砂の割合を変更したこと以外は実施例2と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0085] [実施例6]

表2に記載の通り、耐アルカリ性繊維の種類および割合を変更し、それに

伴い高炉スラグの割合およびフライアッシュの割合を変更したこと以外は実施例 2 と同様に、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0086] [実施例 7]

表 2 に記載の通り、耐アルカリ性繊維の種類および割合を変更し、それに伴い高炉スラグの割合を変更したこと以外は実施例 2 と同様に、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0087] [実施例 8]

表 2 に記載の通り、高炉スラグの割合およびフライアッシュの割合を変更し、それに伴い骨材 (E) である砂の割合を変更したこと以外は実施例 2 と同様に、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0088] [実施例 9]

水酸化ナトリウムを、アルミノケイ酸塩源 (A) およびその他の粉体 (F) の総質量に対して 35 質量%に相当する量の水に溶解してアルカリ活性剤 (B) の溶液を調製したことに代えて、水酸化ナトリウムおよび水ガラス 3 号を、アルミノケイ酸塩源 (A) およびその他の粉体 (F) の総質量に対して 30 質量%に相当する量の水に溶解してアルカリ活性剤 (B) の溶液を調製したこと、並びに耐アルカリ性繊維 (C) およびグルコン酸ナトリウム以外の各材料の割合を変更したこと以外は実施例 2 と同様に、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0089] [実施例 10]

乾燥条件を表 2 に記載の条件に変更したこと以外は実施例 9 と同様に、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0090] [実施例 11]

表 2 に記載の通り、アルミノケイ酸塩源 (A) である高炉スラグおよびフライアッシュに代えて高炉スラグ、フライアッシュおよびメタカオリンを用い、耐アルカリ性繊維 (C) および骨材 (E) 以外の各材料の割合を変更したこと以外は実施例 9 と同様に、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0091] [実施例 12]

乾燥条件を表 2 に記載の条件に変更したこと以外は実施例 1 1 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0092] [実施例 1 3]

アルミノケイ酸塩源 (A) である高炉水砕スラグおよびフライアッシュ、その他の粉体 (F) であるシリカヒューム、並びに骨材 (E) をモルタルミキサーに投入したことに代えて、前記材料に加えてスラグ刺激剤 (D) である硫酸アルミニウムをモルタルミキサーに投入したこと、並びに高炉水砕スラグおよび骨材 (E) の割合を変更したこと以外は実施例 2 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0093] [実施例 1 4]

養生時間を 1 2 時間から 2 4 時間に変更したこと以外は実施例 1 3 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0094] [実施例 1 5]

表 2 に記載の通り、スラグ刺激剤 (D) である硫酸アルミニウムの割合を変更し、それに伴い高炉スラグの割合および骨材 (E) である砂の割合を変更したこと以外は実施例 1 4 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0095] [実施例 1 6]

表 2 に記載の通り、スラグ刺激剤 (D) である硫酸アルミニウムの割合を変更し、それに伴い高炉スラグの割合、フライアッシュの割合、シリカヒュームの割合、および骨材 (E) である砂の割合を変更したこと以外は実施例 1 4 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0096] [実施例 1 7]

水酸化ナトリウムを、アルミノケイ酸塩源 (A) およびその他の粉体 (F) の総質量に対して 3 5 質量%に相当する量の水に溶解してアルカリ活性剤 (B) の溶液を調製したことに代えて、水酸化ナトリウムおよび水ガラス 3 号を、アルミノケイ酸塩源 (A)、スラグ刺激剤 (D) およびその他の粉体 (F) の総質量に対して 3 0 質量%に相当する量の水に溶解してアルカリ活

性剤（Ｂ）の溶液を調製したこと、および耐アルカリ性繊維（Ｃ）およびグルコン酸ナトリウム以外の各材料の割合を変更したこと以外は実施例２と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0097] [実施例１８]

乾燥条件を表２に記載の条件に変更したこと以外は実施例１７と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0098] [実施例１９]

アルミノケイ酸塩源（Ａ）である高炉水砕スラグおよびフライアッシュ、その他の粉体（Ｆ）であるシリカヒューム、並びに骨材（Ｅ）をモルタルミキサーに投入したことに代えて、前記材料に加えてその他の粉体（Ｆ）である二水石膏をモルタルミキサーに投入したこと、並びに骨材（Ｅ）の割合を変更したこと以外は実施例２と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0099] [実施例２０]

表２に記載の通り、二水石膏の割合を変更し、それに伴い高炉スラグの割合、および骨材（Ｅ）である砂の割合を変更したこと以外は実施例１９と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0100] [実施例２１]

表２に記載の通り、二水石膏の割合を変更し、それに伴い高炉スラグの割合、フライアッシュの割合、および骨材（Ｅ）である砂の割合を変更したこと以外は実施例１９と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0101] [実施例２２]

アルミノケイ酸塩源（Ａ）である高炉水砕スラグおよびフライアッシュ、その他の粉体（Ｆ）であるシリカヒューム、並びに骨材（Ｅ）をモルタルミキサーに投入したことに代えて、前記材料に加えてスラグ刺激剤（Ｄ）である硫酸アルミニウムおよびその他の粉体（Ｆ）である二水石膏をモルタルミキサーに投入したこと、並びに高炉水砕スラグ、フライアッシュおよび骨材（Ｅ）の割合を変更したこと以外は実施例２と同様にして、硬化体を製造し

、評価を実施した。

[0102] [実施例 2 3]

水酸化ナトリウムを、アルミノケイ酸塩源類 (A)、その他の粉体 (F) および成形助剤 (G) の総質量に対して 5 4 質量%に相当する量の水に溶解してアルカリ活性剤溶液を調製した。次に、アルミノケイ酸塩源 (A) である高炉水砕スラグ (ファインセラメント 2 0 A : 比表面積  $6 0 0 0 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) 3 6 . 8 質量%およびフライアッシュ (四電ビジネス株式会社製 : 四電フライアッシュ I I 種) 9 . 9 質量%、その他の粉体 (F) であるシリカヒューム (巴工業株式会社製 : E F A C O シリカヒューム) 2 . 0 質量%、成形助剤 (G) であるパルプ (L B K P) 2 . 0 質量%および増粘剤 (カルボキシメチルセルロース) 0 . 7 質量%、並びに骨材 (E) である砂 (2 : 1 の質量割合の東北珪砂株式会社製 5 号珪砂および東北珪砂株式会社製 7 号珪砂) 4 2 . 9 質量%をアイリッヒミキサーに投入して 1 分間混合した後、前記アルカリ活性剤溶液をアイリッヒミキサーに投入して 3 分間混合した。得られた粗混練物と、0 . 1 質量%のその他の粉体 (F) であるグルコン酸ナトリウムとを、二本ロールニーダーに投入して 4 分間混合した。続いて、0 . 8 質量%の P V A 繊維 (株式会社クラレ製ポリビニルアルコール系繊維、「P V A 2」) を二本ロールニーダーに投入して更に 2 分間混合した。粘土状の混練物を、真空押出機を用いて  $7 4 0 \text{ mmHg}$  の減圧下、幅  $3 0 \text{ cm}$ 、厚さを  $1 \text{ cm}$  の板状に押出成形した。得られた成形板にビニルシートを掛け、常圧下、 $9 0 ^\circ\text{C} \times \text{RH } 9 5 \%$  の条件下で 2 4 時間養生した。これを、 $1 1 0 ^\circ\text{C}$  に設定した送風定温乾燥機において 8 時間乾燥した後、幅  $4 \text{ cm} \times$  長さ  $1 8 \text{ cm}$  に切り出し、硬化体を製造した。

得られた硬化体について、先に記載したように評価を実施した。結果を表 5 に示す。

[0103] [実施例 2 4]

養生時間を 1 2 時間から 2 4 時間に変更したこと以外は実施例 2 3 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。



## [0104] [実施例 25]

表 3 に記載の通り、高炉スラグの割合、フライアッシュの割合、アルカリ活性剤（B）である水酸化ナトリウムの割合、および骨材（E）である砂の割合を変更したこと以外は実施例 2 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

## [0105] [実施例 26～27]

表 3 に記載の通り、高炉スラグの割合、およびフライアッシュの割合を変更したこと以外は実施例 2 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

## [0106] [実施例 28]

養生温度を 90℃ から 60℃ に変更したこと以外は実施例 2 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

## [0107] [実施例 29]

表 3 に記載の通り、高炉スラグの割合、フライアッシュの割合、アルカリ活性剤（B）である水酸化ナトリウムの割合、耐アルカリ繊維（C）の割合、並びに骨材（E）である砂の割合を変更したこと、その他の粉体（F）であるシリカフュームおよびグルコン酸ナトリウムに代えてアルミニウム粉末および消石灰を用いたこと、そして、実施例 2 と同様の耐アルカリ性繊維（C）の投入および混合の後、更にアルミニウム粉末を投入および混合したこと以外は実施例 2 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

## [0108] [実施例 30]

表 3 に記載の通り、高炉スラグの割合、フライアッシュの割合、アルカリ活性剤（B）である水酸化ナトリウムの割合、耐アルカリ繊維（C）の割合、骨材（E）である砂の割合、並びに二水石膏の割合を変更したこと、シリカフュームおよびグルコン酸ナトリウムを用いずアルミニウム粉末および消石灰を用いたこと、そして、実施例 19 と同様の耐アルカリ性繊維（C）の投入および混合の後、更にアルミニウム粉末を投入および混合したこと以外は実施例 19 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

## [0109] [実施例 3 1]

表 3 に記載の通り、高炉スラグの割合、フライアッシュの割合、アルカリ活性剤 (B) である水酸化ナトリウムの割合、耐アルカリ繊維 (C) の割合、骨材 (E) である砂の割合、並びに二水石膏の割合を変更したこと、アルミノケイ酸塩源 (A) として赤泥を更に用いたこと、シリカフュームおよびグルコン酸ナトリウムを用いずアルミニウム粉末および消石灰を用いたこと、そして、実施例 1 9 と同様の耐アルカリ性繊維 (C) の投入および混合の後、更にアルミニウム粉末を投入および混合したこと以外は実施例 1 9 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

## [0110] [実施例 3 2]

表 3 に記載の通り、高炉スラグの割合、フライアッシュの割合、アルカリ活性剤 (B) である水酸化ナトリウムの割合、耐アルカリ繊維 (C) の割合、骨材 (E) である砂の割合、および二水石膏の割合を変更したこと、アルミノケイ酸塩源 (A) として赤泥を更に用いたこと、並びにシリカフュームおよびグルコン酸ナトリウムを用いず消石灰を用いたこと以外は実施例 1 9 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

## [0111] [比較例 1]

表 4 に記載の通り、アルカリ活性剤 (B) である水酸化ナトリウムの含有率を硬化性組成物の全固形分に対して 1 0 質量%より多い割合に変更し、それに伴い、高炉スラグの割合、フライアッシュの割合、シリカヒュームの割合、および骨材 (E) である砂の割合を変更したこと以外は実施例 2 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

## [0112] [比較例 2]

表 4 に記載の通り、アルミノケイ酸塩源 (A) の全固形分に対する高炉スラグの含有率を 4 0 質量%未満に変更し、それに伴い、フライアッシュの割合、および骨材 (E) である砂の割合を変更したこと以外は実施例 2 と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

## [0113] [比較例 3]

耐アルカリ性繊維（C）を用いず、それに伴い、高炉スラグの割合、フライアッシュの割合、および骨材（E）である砂の割合を表4に記載の通り変更し、乾燥を実施しなかったこと以外は実施例2と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0114] [比較例4]

耐アルカリ性繊維（C）を用いず、それに伴い、高炉スラグの割合、フライアッシュの割合、および骨材（E）である砂の割合を表4に記載の通り変更したこと以外は実施例1と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0115] [比較例5]

耐アルカリ性繊維（C）を用いず、それに伴い、高炉スラグの割合、フライアッシュの割合、および骨材（E）である砂の割合を表4に記載の通り変更したこと以外は実施例2と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0116] [比較例6]

乾燥を実施しなかったこと以外は実施例1と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0117] [比較例7]

乾燥を実施しなかったこと以外は実施例6と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0118] [比較例8]

乾燥を実施しなかったこと以外は実施例7と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0119] [比較例9]

乾燥を実施しなかったこと以外は実施例8と同様にして、硬化体を製造し、評価を実施した。

[0120] [比較例10～11]

表4に記載の通り乾燥条件を変更したこと以外は実施例1と同様にして、

硬化体を製造し、評価を実施した。

[0121] 実施例および比較例において用いた繊維の特性を、下記表 1 に示す。また、実施例における組成および比較例における組成を、表 2～表 4 に示す。表 5 には、実施例および比較例の硬化体の評価結果を示す。

[表1]

表 1 : 繊維の特性

|                              | 繊維径<br>[ $\mu$ m] | 繊維長<br>[mm] | 繊維引張強度<br>[cN/dtex] |
|------------------------------|-------------------|-------------|---------------------|
| PVA1 (株式会社クラレ製ポリビニルアルコール系繊維) | 24                | 6           | 13.8                |
| PVA2 (株式会社クラレ製ポリビニルアルコール系繊維) | 38                | 6           | 12.0                |
| PVA3 (株式会社クラレ製ポリビニルアルコール系繊維) | 200               | 6           | 8.5                 |
| PP (バルチップ株式会社製ポリプロピレン繊維)     | 65                | 12          | 5.5                 |
| Nylon (東レ株式会社製ナイロン繊維)        | 28                | 10          | 7.9                 |

[0122]

[表2]

表2：実施例における組成

| 実施例番号 | 7ルミナ酸塩源 (A) |               | 7ルミ活性剤 (B) |        | 耐アルカリ性繊維 (C) | スラグ刺激剤 (D) | 骨材 (E) | その他の粉体 (F) |      |        |     | 成形助剤 (G) |     | 7ルミ/高炉スラグの含有率 | 7ルミ/高炉スラグの含有率 | 養生条件 | 乾燥条件 |    |    |     |   |
|-------|-------------|---------------|------------|--------|--------------|------------|--------|------------|------|--------|-----|----------|-----|---------------|---------------|------|------|----|----|-----|---|
|       | 高炉スラグ       | 7ルミ/高炉スラグの含有率 | 水酸化ナトリウム   | 水ガラス3号 |              |            |        | シリカ        | 二水石膏 | アルミナ粉末 | 消石灰 | バール      | 増粘剤 |               |               |      |      |    |    |     |   |
|       |             | 質量%           | 質量%        | 質量%    | 質量%          | 種類         | 質量%    | 質量%        | 質量%  | 質量%    | 質量% | 質量%      | 質量% | 質量%           | 質量%           | ℃    | 時間   | 時間 |    |     |   |
| 1     | 36.8        | 9.7           | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 0.7    | -          | 48.0 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | -             | 46.5          | 79.1 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 4 |
| 2     | 36.8        | 9.7           | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 0.7    | -          | 48.0 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | -             | 46.5          | 79.1 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 3     | 36.8        | 9.7           | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 0.7    | -          | 48.0 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | -             | 46.5          | 79.1 | 2.7  | 90 | 24 | 150 | 4 |
| 4     | 36.5        | 9.7           | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 1.4    | -          | 47.6 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | -             | 46.2          | 79.0 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 5     | 36.1        | 9.5           | -          | 2.7    | -            | PVA3       | 2.8    | -          | 46.9 | 1.9    | -   | 0.1      | -   | -             | 45.6          | 79.2 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 6     | 36.9        | 9.8           | -          | 2.7    | -            | PP         | 0.5    | -          | 48.0 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | -             | 46.7          | 79.0 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 7     | 36.9        | 9.7           | -          | 2.7    | -            | Nylon      | 0.6    | -          | 48.0 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | -             | 46.6          | 79.2 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 8     | 46.8        | -             | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 0.7    | -          | 47.7 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | -             | 46.8          | 100  | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 9     | 36.0        | 9.4           | -          | 2.0    | 3.2          | PVA1       | 0.7    | -          | 46.7 | 1.9    | -   | 0.1      | -   | -             | 45.4          | 79.3 | 5.2  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 10    | 36.0        | 9.4           | -          | 2.0    | 3.2          | PVA1       | 0.7    | -          | 46.7 | 1.9    | -   | 0.1      | -   | -             | 45.4          | 79.3 | 5.2  | 90 | 24 | 150 | 4 |
| 11    | 31.3        | 8.3           | 3.9        | 2.7    | 4.0          | PVA1       | 0.7    | -          | 47.0 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | -             | 43.5          | 72.0 | 6.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 12    | 31.3        | 8.3           | 3.9        | 2.7    | 4.0          | PVA1       | 0.7    | -          | 47.0 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | -             | 43.5          | 72.0 | 6.7  | 90 | 24 | 150 | 4 |
| 13    | 36.2        | 9.7           | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 0.7    | 0.3        | 48.3 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | -             | 45.9          | 78.9 | 2.7  | 90 | 12 | 110 | 8 |
| 14    | 36.2        | 9.7           | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 0.7    | 0.3        | 48.3 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | -             | 45.9          | 78.9 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 15    | 36.1        | 9.7           | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 0.7    | 0.6        | 48.1 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | -             | 45.8          | 78.8 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 16    | 36.0        | 9.6           | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 0.7    | 1.1        | 47.9 | 1.9    | -   | 0.1      | -   | -             | 45.6          | 78.9 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 17    | 35.4        | 9.4           | -          | 1.8    | 3.0          | PVA1       | 0.7    | 0.5        | 47.2 | 1.9    | -   | 0.1      | -   | -             | 44.8          | 79.0 | 4.8  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 18    | 35.4        | 9.4           | -          | 1.8    | 3.0          | PVA1       | 0.7    | 0.5        | 47.2 | 1.9    | -   | 0.1      | -   | -             | 44.8          | 79.0 | 4.8  | 90 | 24 | 150 | 4 |
| 19    | 36.8        | 9.7           | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 0.7    | -          | 47.9 | 2.0    | 0.1 | 0.1      | -   | -             | 46.5          | 79.1 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 20    | 36.7        | 9.7           | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 0.7    | -          | 47.8 | 2.0    | 0.3 | 0.1      | -   | -             | 46.4          | 79.1 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 21    | 36.4        | 9.6           | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 0.7    | -          | 47.5 | 2.0    | 1.0 | 0.1      | -   | -             | 46.0          | 79.1 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 22    | 35.9        | 9.6           | -          | 2.7    | -            | PVA1       | 0.7    | 0.6        | 47.8 | 2.0    | 0.6 | 0.1      | -   | -             | 45.5          | 78.9 | 2.7  | 90 | 24 | 110 | 8 |
| 23    | 36.8        | 9.9           | -          | 4.8    | -            | PVA2       | 0.8    | -          | 42.9 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | 2.0           | 46.7          | 78.8 | 4.8  | 90 | 12 | 110 | 8 |
| 24    | 36.8        | 9.9           | -          | 4.8    | -            | PVA2       | 0.8    | -          | 42.9 | 2.0    | -   | 0.1      | -   | 2.0           | 46.7          | 78.8 | 4.8  | 90 | 24 | 110 | 8 |

[0123] [表3]

表3:

| 実施<br>例<br>番<br>号 | 7ミノ/ケイ酸塩源 (A) |             |    | アルカリ活性剤 (B)  |            | 耐アルカリ性<br>繊維 (C) | スラグ刺激<br>剤 (D) | 骨材<br>(E) | その他の粉体 (F) |      |             |      | 成形助剤 (G) |      | 7ミノ/ケイ<br>酸塩源<br>(A) の含<br>有率<br>質量% | 高炉ス<br>ラグの含<br>有率<br>質量% | 7カリ活<br>性剤 (B)<br>の含有<br>率<br>質量% | 養生条件 |         | 乾燥条件       |     |     |    |    |    |    |
|-------------------|---------------|-------------|----|--------------|------------|------------------|----------------|-----------|------------|------|-------------|------|----------|------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------|---------|------------|-----|-----|----|----|----|----|
|                   | 高炉<br>スラグ     | フライ<br>アッシュ | 赤泥 | 水酸化<br>ナトリウム | 水ガラス<br>3号 |                  |                |           | 種類         | 質量%  | シリカ<br>ヒューム | 二水石膏 | 水ガラス     | アルミナ |                                      |                          |                                   | 消石灰  | パー<br>ル | 増粘剤<br>質量% | 質量% | 質量% | °C | 時間 | °C | 時間 |
|                   |               |             |    |              |            |                  |                |           |            |      |             |      |          |      |                                      |                          |                                   |      |         |            |     |     |    |    |    |    |
| 25                | 46.3          | 12.1        | -  | -            | 3.1        | -                | -              | 35.7      | 2.0        | -    | 0.1         | -    | -        | -    | 58.4                                 | 79.3                     | 3.1                               | 90   | 24      | 110        | 8   |     |    |    |    |    |
| 26                | 19.5          | 27.0        | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 48.0      | 2.0        | -    | 0.1         | -    | -        | -    | 46.5                                 | 41.9                     | 2.7                               | 90   | 24      | 110        | 8   |     |    |    |    |    |
| 27                | 23.3          | 23.3        | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 47.9      | 2.0        | -    | 0.1         | -    | -        | -    | 46.6                                 | 50.0                     | 2.7                               | 90   | 24      | 110        | 8   |     |    |    |    |    |
| 28                | 36.8          | 9.7         | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 48.0      | 2.0        | -    | 0.1         | -    | -        | -    | 46.5                                 | 79.1                     | 2.7                               | 60   | 24      | 110        | 8   |     |    |    |    |    |
| 29                | 60.0          | 5.0         | -  | -            | 2.8        | -                | -              | 20.9      | -          | -    | -           | 0.8  | 10.0     | -    | 65.0                                 | 92.3                     | 2.8                               | 90   | 24      | 110        | 8   |     |    |    |    |    |
| 30                | 25.0          | 35.0        | -  | -            | 2.8        | -                | -              | 15.9      | -          | 10.0 | -           | 0.8  | 10.0     | -    | 60.0                                 | 41.7                     | 2.8                               | 90   | 24      | 110        | 8   |     |    |    |    |    |
| 31                | 25.0          | 5.0         | -  | 30.0         | 0.5        | -                | -              | 18.7      | -          | 10.0 | -           | 0.8  | 9.5      | -    | 60.0                                 | 41.7                     | 0.5                               | 90   | 24      | 110        | 8   |     |    |    |    |    |
| 32                | 25.0          | 5.0         | -  | 30.0         | 1.0        | -                | -              | 19.1      | -          | 10.0 | -           | -    | 9.0      | -    | 60.0                                 | 41.7                     | 1.0                               | 90   | 24      | 110        | 8   |     |    |    |    |    |

[0124] [表4]

表 4 : 比較例における組成

| 比較<br>例<br>番<br>号 | アルミナ/酸塩源 (A) |             |    | アルカリ活性剤 (B)  |            | 耐アルカリ性<br>繊維 (C) | スラグ刺激<br>剤 (D) | 骨材<br>(E) | その他の粉体 (F)  |                     |            |     | 成形助剤 (G)    |     | アルミナ/酸<br>塩源 (A) の含<br>有率 |      | 高炉ス<br>ラグの含<br>有率 |     | アルカリ活<br>性剤 (B) の含<br>有率 |     | 養生条件 |    | 乾燥条件 |    |
|-------------------|--------------|-------------|----|--------------|------------|------------------|----------------|-----------|-------------|---------------------|------------|-----|-------------|-----|---------------------------|------|-------------------|-----|--------------------------|-----|------|----|------|----|
|                   | 高炉<br>スラグ    | フライ<br>アッシュ | 赤泥 | 水酸化<br>ナトリウム | 水ガラス<br>3号 |                  |                |           | シリカ<br>ヒューム | 二水ケ<br>酸ナトリ<br>ウム石膏 | アルミナ<br>粉末 | 消石灰 | パ<br>ー<br>ル | 増粘剤 | 質量%                       | 質量%  | 質量%               | 質量% | 質量%                      | 質量% | ℃    | 時間 | ℃    | 時間 |
|                   |              |             |    |              |            |                  |                |           |             |                     |            |     |             |     |                           |      |                   |     |                          |     |      |    |      |    |
| 1                 | 33.3         | 8.9         | -  | -            | 10.8       | -                | -              | 44.4      | 1.8         | -                   | 0.1        | -   | -           | -   | 42.2                      | 78.9 | 10.8              | 90  | 24                       | 110 | 8    |    |      |    |
| 2                 | 16.5         | 29.7        | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 48.3      | 2.0         | -                   | 0.1        | -   | -           | -   | 46.2                      | 35.7 | 2.7               | 90  | 24                       | 110 | 8    |    |      |    |
| 3                 | 37.1         | 9.8         | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 48.3      | 2.0         | -                   | 0.1        | -   | -           | -   | 46.9                      | 79.1 | 2.7               | 90  | 24                       | -   | -    |    |      |    |
| 4                 | 37.1         | 9.8         | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 48.3      | 2.0         | -                   | 0.1        | -   | -           | -   | 46.9                      | 79.1 | 2.7               | 90  | 24                       | 110 | 4    |    |      |    |
| 5                 | 37.1         | 9.8         | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 48.3      | 2.0         | -                   | 0.1        | -   | -           | -   | 46.9                      | 79.1 | 2.7               | 90  | 24                       | 110 | 8    |    |      |    |
| 6                 | 36.8         | 9.7         | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 48.0      | 2.0         | -                   | 0.1        | -   | -           | -   | 46.5                      | 79.1 | 2.7               | 90  | 24                       | -   | -    |    |      |    |
| 7                 | 36.9         | 9.8         | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 48.0      | 2.0         | -                   | 0.1        | -   | -           | -   | 46.7                      | 79.0 | 2.7               | 90  | 24                       | -   | -    |    |      |    |
| 8                 | 36.9         | 9.7         | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 48.0      | 2.0         | -                   | 0.1        | -   | -           | -   | 46.6                      | 79.2 | 2.7               | 90  | 24                       | -   | -    |    |      |    |
| 9                 | 46.8         | -           | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 47.7      | 2.0         | -                   | 0.1        | -   | -           | -   | 46.8                      | 100  | 2.7               | 90  | 24                       | -   | -    |    |      |    |
| 10                | 36.8         | 9.7         | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 48.0      | 2.0         | -                   | 0.1        | -   | -           | -   | 46.5                      | 79.1 | 2.7               | 90  | 24                       | 40  | 24   |    |      |    |
| 11                | 36.8         | 9.7         | -  | -            | 2.7        | -                | -              | 48.0      | 2.0         | -                   | 0.1        | -   | -           | -   | 46.5                      | 79.1 | 2.7               | 90  | 24                       | 40  | 72   |    |      |    |

[0125] [表5]

表5：実施例および比較例の硬化体の評価結果

|       | 繊維の<br>平均含有率<br>の変動係数 | 繊維<br>凝集度 | 含水率  | 曲げ強度              |                   | 曲げ<br>タネ | 寸法<br>変化率 |
|-------|-----------------------|-----------|------|-------------------|-------------------|----------|-----------|
|       |                       |           |      | LOP               | MOR               |          |           |
|       |                       |           |      | N/mm <sup>2</sup> | N/mm <sup>2</sup> |          |           |
|       | %                     | %         | 質量%  | N/mm <sup>2</sup> | N/mm <sup>2</sup> | N/mm     | %         |
| 実施例1  | 9.0                   | 2.8       | 3.5  | 6.5               | 10.1              | 349      | 0.049     |
| 実施例2  | 9.6                   | 3.3       | 1.9  | 6.7               | 11.1              | 356      | 0.078     |
| 実施例3  | 8.8                   | 3.1       | 0.9  | 8.0               | 11.5              | 368      | 0.092     |
| 実施例4  | 18.2                  | 5.8       | 2.1  | 6.9               | 15.1              | 508      | 0.079     |
| 実施例5  | 18.5                  | 4.6       | 2.0  | 6.8               | 14.5              | 513      | 0.083     |
| 実施例6  | 12.0                  | 4.3       | 2.0  | 6.7               | 3.9               | 239      | 0.070     |
| 実施例7  | 14.3                  | 3.7       | 1.9  | 7.0               | 4.7               | 271      | 0.074     |
| 実施例8  | 7.7                   | 1.8       | 3.5  | 6.5               | 8.9               | 312      | 0.085     |
| 実施例9  | 8.5                   | 2.3       | 1.0  | 10.8              | 12.6              | 478      | 0.058     |
| 実施例10 | 8.9                   | 2.6       | 0.7  | 12.3              | 14.6              | 555      | 0.076     |
| 実施例11 | 15.1                  | 3.6       | 1.9  | 11.1              | 12.8              | 490      | 0.055     |
| 実施例12 | 14.6                  | 3.3       | 1.0  | 12.5              | 14.8              | 525      | 0.071     |
| 実施例13 | 9.3                   | 2.1       | 2.3  | 6.8               | 8.4               | 416      | 0.046     |
| 実施例14 | 8.9                   | 1.9       | 2.1  | 7.0               | 8.6               | 423      | 0.061     |
| 実施例15 | 8.3                   | 1.8       | 2.3  | 7.6               | 8.8               | 448      | 0.063     |
| 実施例16 | 8.1                   | 1.8       | 2.4  | 7.2               | 8.6               | 423      | 0.072     |
| 実施例17 | 7.6                   | 2.2       | 1.4  | 8.6               | 9.3               | 446      | 0.051     |
| 実施例18 | 7.8                   | 2.3       | 0.3  | 10.0              | 11.1              | 565      | 0.080     |
| 実施例19 | 10.0                  | 3.8       | 2.0  | 6.7               | 10.8              | 348      | 0.072     |
| 実施例20 | 10.3                  | 4.0       | 2.6  | 6.5               | 10.4              | 352      | 0.065     |
| 実施例21 | 10.6                  | 4.1       | 3.3  | 6.1               | 9.6               | 342      | 0.057     |
| 実施例22 | 9.5                   | 2.9       | 1.3  | 5.8               | 7.0               | 347      | 0.052     |
| 実施例23 | 5.1                   | 1.0       | 7.1  | 10.7              | 21.7              | 668      | 0.036     |
| 実施例24 | 4.6                   | 0.8       | 6.8  | 11.5              | 22.4              | 854      | 0.027     |
| 実施例25 | 10.5                  | 4.2       | 2.4  | 7.5               | 8.0               | 400      | 0.089     |
| 実施例26 | 8.8                   | 2.6       | 1.8  | 8.3               | 10.3              | 512      | 0.053     |
| 実施例27 | 9.1                   | 2.9       | 1.7  | 7.4               | 10.1              | 504      | 0.055     |
| 実施例28 | 9.0                   | 2.8       | 4.2  | 7.0               | 8.2               | 443      | 0.068     |
| 実施例29 | 5.1                   | 2.7       | 3.1  | 3.1               | 3.7               | 293      | 0.098     |
| 実施例30 | 4.8                   | 2.8       | 2.1  | 3.4               | 4.1               | 721      | 0.106     |
| 実施例31 | 4.9                   | 3.2       | 1.9  | 3.5               | 4.5               | 648      | 0.103     |
| 実施例32 | 6.9                   | 4.2       | 2.4  | 11.2              | 15.7              | 556      | 0.091     |
| 比較例1  | 35.3                  | 8.2       | 1.8  | 9.3               | 11.2              | 324      | 0.179     |
| 比較例2  | 37.8                  | 18.1      | 2.0  | 4.1               | 6.4               | 230      | 0.130     |
| 比較例3  | —                     | —         | 10.4 | 4.3               | —                 | 37       | 0.039     |
| 比較例4  | —                     | —         | 3.6  | 6.3               | —                 | 36       | 0.062     |
| 比較例5  | —                     | —         | 1.9  | 6.3               | —                 | 40       | 0.090     |
| 比較例6  | 9.2                   | 2.9       | 11.6 | 4.3               | 9.7               | 328      | 0.040     |
| 比較例7  | 12.3                  | 5.0       | 11.5 | 4.4               | 3.4               | 211      | 0.044     |
| 比較例8  | 13.9                  | 4.2       | 11.6 | 4.7               | 4.0               | 229      | 0.033     |
| 比較例9  | 7.9                   | 1.8       | 11.9 | 4.0               | 6.3               | 267      | 0.030     |
| 比較例10 | 8.8                   | 2.9       | 11.1 | 5.0               | 8.7               | 287      | 0.069     |
| 比較例11 | 9.1                   | 3.1       | 10.2 | 5.1               | 9.4               | 331      | 0.074     |



[0126] 実施例 1 ～ 3 2 において製造した硬化体はいずれも、高い曲げ強度、高い曲げタフネスおよび高い寸法安定性を有していた。また、これらの硬化体は、より小さい繊維の平均含有率の変動係数を有していた。これは、硬化体において繊維の平均含有率のばらつきが小さいことを意味しており、このばらつきが小さいほど、硬化体の寸法安定性を向上させることができる。実施例 4 の結果に示されているように、硬化体中の繊維含有率が増加すると繊維凝集度は若干高くなったが、硬化体の本発明の構成を有することにより、なお十分小さい繊維凝集度が得られたため、硬化体において高い曲げ強度（MOR）を実現することができた。

実施例 9 ～ 1 0 の結果に示されているように、水ガラスを用いると、より優れた曲げ強度および曲げタフネスを示した。

スラグ刺激剤（D）である硫酸アルミニウムを更に添加すると、実施例 1 3 の結果に示されているように、養生時間が短くても、更に向上した曲げタフネスが達成できた。また、実施例 1 4 ～ 1 6 の組成では、更に向上した曲げタフネスに加えて、更に向上したLOPも達成できた。

水ガラスおよび硫酸アルミニウムを用いると、実施例 1 7 ～ 1 8 の結果に示されているように、更に向上したLOPおよび曲げタフネスが得られた。

その他の粉体（F）として二水石膏を用いると、実施例 1 9 ～ 2 1 の結果に示されているように、より高い寸法安定性が得られた。また、成形性も改善されたことから、ひび割れがより良好に抑制されたことが分かった。

実施例 2 9 ～ 3 2 は、硬化体の軽量化も目的とした配合である。

[0127] 一方、アルカリ活性剤（B）である水酸化ナトリウムの含有率が硬化性組成物の全固形分に対して 1 0 質量%より多い比較例 1 の硬化体は、繊維の平均含有率の変動係数が高く、高い寸法変化率を示した。

アルミノケイ酸塩源（A）の全固形分に対する高炉スラグの含有率が 4 0 質量%未満である比較例 2 の硬化体は、繊維の平均含有率の変動係数および繊維凝集度が高く、対応する実施例 2 と比べて、低いLOPおよび低い曲げタフネスを示し、高い寸法変化率を示した。

補強繊維を含まず、硬化体の含水率が硬化体の総質量に対して 10.0 質量%より高い比較例 3 の硬化体は、低い曲げ強度（MOR）および著しく低い曲げタフネスを示した。

補強繊維を含まない比較例 4～5 の硬化体は、著しく低い曲げタフネスを示した。

硬化体の含水率が硬化体の総質量に対して 10.0 質量%より高い比較例 6～9 の硬化体は、対応する実施例の硬化体（実施例 1、6、7 および 8）より、曲げ強度および曲げタフネスが顕著に低かった。

硬化体の含水率が硬化体の総質量に対して 10.0 質量%より高い比較例 10～11 の硬化体は、対応する実施例の硬化体（実施例 1）より、曲げ強度および曲げタフネスが低く、寸法変化率が高かった。

### 産業上の利用可能性

[0128] 本発明の硬化体は、高い曲げ強度および高い寸法安定性を有する。従って、本発明の硬化体は、特に限定されるものではないが、例えば、ブロック、床材、壁材、天井材、間仕切り、屋根材および瓦等の、各種の土木・建築材料として有用に用いることができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] (A) アルミノケイ酸塩源、(B) アルカリ活性剤および(C) 耐アルカリ性繊維を含んでなる硬化性組成物の硬化体であって、  
アルミノケイ酸塩源(A)は高炉スラグを含み、高炉スラグの含有率はアルミノケイ酸塩源(A)の全固形分に対して40質量%以上であり、  
アルカリ活性剤(B)の含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して10質量%以下であり、  
硬化体の含水率は、硬化体の総質量に対して10.0質量%以下である、硬化体。
- [請求項2] アルミノケイ酸塩源(A)の含有率は、硬化性組成物の全固形分に対して20質量%以上、75質量%以下である、請求項1に記載の硬化体。
- [請求項3] 耐アルカリ性繊維(C)は、ポリビニルアルコール系繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、アクリル繊維、アラミド繊維およびナイロン繊維からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1または2に記載の硬化体。
- [請求項4] 耐アルカリ性繊維(C)の含有率は、硬化体の全固形分に対して0.05質量%以上、5質量%以下である、請求項1～3のいずれかに記載の硬化体。
- [請求項5] 耐アルカリ性繊維(C)の繊維凝集度は10%以下である、請求項1～4のいずれかに記載の硬化体。
- [請求項6] 前記硬化体の全体または一部から10gとなるように切り出した10個の切出片に含まれる耐アルカリ性繊維(C)の平均含有率の変動係数は30%以下である、請求項1～5のいずれかに記載の硬化体。
- [請求項7] 硬化体は骨材(E)を更に含み、骨材(E)の含有率は、硬化体の全固形分に対して15質量%以上、75質量%以下である、請求項1～6のいずれかに記載の硬化体。

- [請求項8]           アルミノケイ酸塩源（A）は、フライアッシュ、メタカオリンおよび赤泥からなる群から選択される少なくとも1つを更に含む、請求項1～7のいずれかに記載の硬化体。
- [請求項9]           硬化体はスラグ刺激剤（D）を更に含む、スラグ刺激剤（D）の含有率は、硬化体の全固形分に対して0.01質量%以上、3質量%以下である、請求項1～8のいずれかに記載の硬化体。
- [請求項10]           硬化体は硫酸カルシウム誘導体を更に含む、硫酸カルシウム誘導体の含有率は、硬化体の全固形分に対して0.01質量%以上、20質量%以下である、請求項1～9のいずれかに記載の硬化体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/024324

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 12/04(2006.01)i; C04B 16/06(2006.01)i; C04B 22/14(2006.01)i; C04B 28/26(2006.01)i

FI: C04B28/26 ZAB; C04B12/04; C04B16/06 A; C04B22/14 B

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)

C04B12/04; C04B16/06; C04B22/14; C04B28/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2021 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2021 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2021 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages           | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2012-171855 A (HIROTA, Yoshiji) 10 September 2012 (2012-09-10) table 1, paragraph [0033]  | 1-9                   |
| Y         | table 1, paragraph [0033]                                                                    | 1-10                  |
| Y         | JP 2013-216534 A (NICHIIA CO., LTD.) 24 October 2013 (2013-10-24) claims                     | 10                    |
| Y         | JP 11-147278 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 02 June 1999 (1999-06-02) paragraphs [0035], [0036] | 1-10                  |
| Y         | JP 2018-122585 A (TOSHIBA CORP.) 09 August 2018 (2018-08-09) paragraphs [0037], [0070]       | 1-10                  |

☐ 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  
16 August 2021 (16.08.2021)

Date of mailing of the international search report  
24 August 2021 (24.08.2021)

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**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/024324

| Patent Documents<br>referred in the<br>Report | Publication<br>Date | Patent Family                                                                            | Publication<br>Date |
|-----------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| JP 2012-171855 A                              | 10 Sep. 2012        | (Family: none)                                                                           |                     |
| JP 2013-216534 A                              | 24 Oct. 2013        | US 2013/0263760 A1<br>claims<br>EP 2647610 A2<br>KR 10-2013-0113971 A<br>CN 103360014 A  |                     |
| JP 11-147278 A                                | 02 Jun. 1999        | (Family: none)                                                                           |                     |
| JP 2018-122585 A                              | 09 Aug. 2018        | US 2019/0389770 A1<br>paragraphs [0057],<br>[0091]<br>WO 2018/143205 A1<br>EP 3578533 A1 |                     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                        |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|--|------------------------------------------|--|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C04B 12/04(2006.01)i; C04B 16/06(2006.01)i; C04B 22/14(2006.01)i; C04B 28/26(2006.01)i<br>FI: C04B28/26 ZAB; C04B12/04; C04B16/06 A; C04B22/14 B                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                        |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 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））<br>C04B12/04; C04B16/06; C04B22/14; C04B28/26                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                        |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 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<br><table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                        |                | 日本国実用新案公報    | 1922 - 1996年                                                    | 日本国公開実用新案公報                     | 1971 - 2021年                                    | 日本国実用新案登録公報                            | 1996 - 2021年                                                        | 日本国登録実用新案公報                                                   | 1994 - 2021年      |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 1922 - 1996年                                                           |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1971 - 2021年                                                           |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1996 - 2021年                                                           |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1994 - 2021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<br>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<br>請求項の番号 |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | JP 2012-171855 A (廣田 義二) 10.09.2012 (2012 - 09 - 10)<br>表1、[0033]      | 1-9            |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 表1、[0033]                                                              | 1-10           |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | JP 2013-216534 A (ニチハ株式会社) 24.10.2013 (2013 - 10 - 24)<br>特許請求の範囲      | 10             |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | JP 11-147278 A (日本化薬株式会社) 02.06.1999 (1999 - 06 - 02)<br>[0035]、[0036] | 1-10           |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | JP 2018-122585 A (株式会社東芝) 09.08.2018 (2018 - 08 - 09)<br>[0037]、[0070] | 1-10           |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                        |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table> |                                                                        |                | * 引用文献のカテゴリー | “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの | “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 | “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 | “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 | “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） | “&” 同一パテントファミリー文献 | “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 |  |
| * 引用文献のカテゴリー                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの        |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | “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                        |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | “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    |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “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）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | “&” 同一パテントファミリー文献                                                      |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                        |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 国際調査を完了した日<br><br>16.08.2021                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 国際調査報告の発送日<br><br>24.08.2021                                           |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>手島 理 4T 5083<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3465   |                |              |                                                                 |                                 |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/024324

| 引用文献 |             |   | 公表日        | パテントファミリー文献               | 公表日 |
|------|-------------|---|------------|---------------------------|-----|
| JP   | 2012-171855 | A | 10.09.2012 | (ファミリーなし)                 |     |
| JP   | 2013-216534 | A | 24.10.2013 | US 2013/0263760           | A1  |
|      |             |   |            | 特許請求の範囲                   |     |
|      |             |   |            | EP 2647610                | A2  |
|      |             |   |            | KR 10-2013-0113971        | A   |
|      |             |   |            | CN 103360014              | A   |
| JP   | 11-147278   | A | 02.06.1999 | (ファミリーなし)                 |     |
| JP   | 2018-122585 | A | 09.08.2018 | US 2019/0389770           | A1  |
|      |             |   |            | [ 0 0 5 7 ] 、 [ 0 0 9 1 ] |     |
|      |             |   |            | WO 2018/143205            | A1  |
|      |             |   |            | EP 3578533                | A1  |