(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-186236
(P2017-186236A)
(43)公開日　平成29年10月12日(2017.10.12)

| (51)Int.Cl. | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| C04B 22/10 | (2006.01) | C04B | 22/10 | | 4G112 |
| C04B 24/06 | (2006.01) | C04B | 24/06 | A | |
| C04B 22/08 | (2006.01) | C04B | 22/08 | Z | |
| C04B 22/14 | (2006.01) | C04B | 22/14 | A | |
| C04B 7/02 | (2006.01) | C04B | 7/02 | | |

審査請求 有　請求項の数 6　ＯＬ　（全 20 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-60945(P2017-60945)
(22)出願日　平成29年3月27日(2017.3.27)
(31)優先権主張番号　特願2016-73204(P2016-73204)
(32)優先日　平成28年3月31日(2016.3.31)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000006264
三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町一丁目３番２号
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100175802
弁理士　寺本　光生
(74)代理人　100149548
弁理士　松沼　泰史
(74)代理人　100142424
弁理士　細川　文広
(74)代理人　100140774
弁理士　大浪　一徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】凝結調整混和材

(57)【要約】
【課題】超速硬性セメント組成物に添加することによってその超速硬性セメント組成物の凝結始発時間を容易に、かつ精度よく調整することができ、さらに、超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することができる凝結始発時間調整用の混和材を提供する。
【解決手段】無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムからなる群より選ばれる１つ以上の凝結調整剤と、無機粉末とを質量比で１：０．５～１：３の範囲にて含む混合物であることを特徴とする凝結調整混和材。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムからなる群より選ばれる１つ以上の凝結調整剤と、無機粉末とを質量比で１：０．５～１：３の範囲にて含む混合物であることを特徴とする凝結調整混和材。
【請求項２】
前記無機粉末が、ポルトランドセメント、石灰石粉末、珪石粉末、高炉スラグ粉末、石炭灰、フライアッシュ、粘土鉱物、カルシウムアルミネート粉末、無機硫酸塩粉末のうちの１つ以上であることを特徴とする請求項１に記載の凝結調整混和材。
【請求項３】
前記無機粉末の平均粒子径が、１０μｍ以上２００μｍ以下の範囲にあることを特徴とする請求項１又は２に記載の凝結調整混和材。
【請求項４】
前記凝結調整剤が無機炭酸塩を含み、前記無機炭酸塩が、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウムのうちの１つ以上であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項に記載の凝結調整混和材。
【請求項５】
前記凝結調整剤がオキシカルボン酸を含み、前記オキシカルボン酸が、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、マレイン酸のうちの１つ以上であることを特徴とする請求項１乃至４のいずれか１項に記載の凝結調整混和材。
【請求項６】
前記凝結調整剤の平均粒子径が、１μｍ以上５００μｍ以下の範囲にあることを特徴とする請求項１乃至５のいずれか１項に記載の凝結調整混和材。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、超速硬性セメント組成物に添加して超速硬性セメント組成物の凝結始発時間を調整するための凝結調整混和材に関する。
【背景技術】
【０００２】
セメントは、通常、細骨材や粗骨材、さらに用途に応じに様々な混和材を含むセメント組成物として使用されている。セメント組成物の硬化を促進するための混和材として、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩（石膏）とを組み合わせた速硬性混和材が知られている。このカルシウムアルミネートと無機硫酸塩とを組み合わせた速硬性混和材は、セメント組成物の硬化を促進する作用が強く、この速硬性混和材とセメントを含むセメント組成物は、超速硬性で、水を加えてから凝結を開始するまでの時間（凝結始発時間）が短い。このため、この超速硬性セメント組成物の可使時間を確保するためには、凝結調整剤の添加により凝結時間を制御することが必要である。超速硬性セメント組成物と凝結調整剤を併用することによって可使時間を確保することが可能となり、緊急性や短い施工時間が要求される舗装工事、グラウト工事、コンクリート構造物の補修や補強工事、およびコンクリート工事等に対応可能となる。凝結調整剤としては、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムが知られている。
【０００３】
特許文献１には、カルシウムアルミネート対無機硫酸塩の重量比が１対０．５～３からなる急硬成分を１５～３５重量％含有してなる急硬セメントを主成分とし、内割重量で、アルミン酸ナトリウム０．２～３％、無機炭酸塩０．２～５％、およびオキシカルボン酸類０．１～２％を含有してなる超速硬セメント組成物が開示されている。
【０００４】
特許文献２には、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩と凝結調整剤を含むカルシウムアルミネート系の速硬性混和材と、この速硬性混和材とセメントを含む超速硬セメント組

成物が開示されている。この特許文献２には、速硬性混和材の凝結調整剤としてアルミン酸ナトリウム、無機炭酸塩及びカルボン酸類を用い、これら凝結調整剤のうちの少なくとも一種について、粒度構成を、平均粒径４５μｍを越えかつ９０μｍ以下の第１粒子１０～４５質量％と、平均粒径９０μｍを越えかつ１５０μｍ以下の第２粒子３０～７０質量％と、平均粒径１５０μｍを越えかつ５００μｍ以下の第３粒子５～３０質量％とを含み、かつ前記第２粒子を前記第１粒子より多く含むとともに前記第３粒子より多く含むようにすることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特公平３－４１４２０号公報

【特許文献２】特許第３９１２４２５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

特許文献１および特許文献２に記載されているように、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩とを組み合わせた速硬性混和材を含む超速硬性セメント組成物の凝結始発時間を調整する方法として、凝結調整剤を添加する方法は広く行われている。しかしながら、この速硬性混和材と凝結調整剤とを含む超速硬性セメント組成物は、長期間にわたって保存すると、製造直後の超速硬性セメント組成物と比較して、凝結始発時間が遅くなることがあるという問題があった。また、凝結調整剤単味では、その凝結遅延作用が敏感すぎるため、少量の添加によって凝結始発時間の変動量が大きく、凝結始発時間を容易に、かつ精度良く調整することが困難であった。

【０００７】

この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、超速硬性セメント組成物に添加することによってその超速硬性セメント組成物の凝結始発時間を容易に、かつ精度よく調整することができ、さらに、その超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することができる凝結始発時間調整用の混和材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

上記の課題を解決するために、本発明の発明者等は鋭意検討した結果、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムなどの凝結調整剤と、無機粉末とを質量比で１：０．５～１：３の範囲（無機炭酸塩とオキシカルボン酸とアルミン酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの合計量：無機粉末の量）にて含む混合物として、超速硬性セメント組成物に加えると、超速硬性セメント組成物の凝結始発時間を容易に、かつ精度良く調整できるとともに、その超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することが可能となるとの知見を得た。

【０００９】

本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の凝結調整混和材は、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムからなる群より選ばれる１つ以上の凝結調整剤と、無機粉末とを質量比で１：０．５～１：３の範囲にて含む混合物であることを特徴としている。

【００１０】

本発明の凝結調整混和材は凝結調整剤と無機粉末との混合物とされているので、本発明の凝結調整混和材を超速硬性セメント組成物に添加することは、凝結調整剤を実質２段階で超速硬性セメント組成物と混合することとなる。このため、本発明の凝結調整混和材を用いることによって、超速硬性セメント組成物に凝結調整剤を均一に分散させることができる。そして、本発明の凝結調整混和材が添加された超速硬性セメント組成物は、無機粉末により希釈された凝結調整剤が均一に分散されているので、その凝結調整剤によるセメ

ントの凝結調整作用が全体的に均一に進行し、超速硬性セメント組成物の凝結始発時間を確実かつ精度よく調整することができ、かつ、超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することができる。すなわち、本発明の凝結調整混和材を用いることによって、所要の凝結始発時間を得るための凝結調整剤の添加量の調整が容易になるとともに、凝結始発時間を精度よく調整することが可能となる。

【００１１】

ここで、本発明の凝結調整混和材においては、前記無機粉末は、ポルトランドセメント、石灰石粉末、珪石粉末、高炉スラグ粉末、石炭灰、フライアッシュ、粘土鉱物、カルシウムアルミネート粉末、無機硫酸塩粉末のうちの１つ以上であることが好ましい。

この場合、上記の無機粉末は、速硬性混和材の速硬性に係わる性能に悪影響を及ぼさず、また凝結調整剤との反応性が低いので、これらの無機粉末を用いた凝結調整混和材を、超速硬性セメント組成物に添加することによって、超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することができる。

【００１２】

また、本発明の凝結調整混和材においては、前記無機粉末の平均粒子径が、１０μｍ以上２００μｍ以下の範囲にあることが好ましい。

この場合、無機粉末を平均粒子径が上記の範囲にある微細な無機粉末として用いるので、凝結調整剤を無機粉末中に均一に分散させることができ、凝結調整混和材の組成がより均一となるとともに、超速硬性セメント組成物への分散性が向上する。従って、この凝結調整混和材を超速硬性セメント組成物に添加することによって、超速硬性セメント組成物の凝結始発時間をさらに確実に精度よく調整することができ、またその超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することができる。

【００１３】

さらに、本発明の凝結調整混和材において前記凝結調整剤が無機炭酸塩を含む場合は、前記無機炭酸塩は、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウムのうちの１つ以上であることが好ましい。すなわち、これらの無機炭酸塩は、１つを単独で使用してもよいし、２つ以上を組合せて使用してもよい。

この場合、凝結調整剤として上記の無機炭酸塩を用いるので、凝結調整剤による凝結調整作用を確実に発揮させることができる。従って、この凝結調整混和材を、超速硬性セメント組成物に添加することによって、超速硬性セメント組成物の凝結始発時間をさらに確実にかつ精度よく調整することができる。

【００１４】

またさらに、本発明の凝結調整混和材において前記凝結調整剤がオキシカルボン酸を含む場合は、前記オキシカルボン酸は、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、マレイン酸のうちの１つ以上であることが好ましい。すなわち、これらのオキシカルボン酸は１つを単独で使用してもよいし、２つ以上を組合せて使用してもよい。

この場合、凝結調整剤として上記のオキシカルボン酸を用いるので、凝結調整剤による凝結調整作用を確実に発揮させることができる。従って、この凝結調整混和材を、超速硬性セメント組成物に添加することによって、その超速硬性セメント組成物の凝結始発時間をさらに確実に精度よく調整することができる。

【００１５】

さらにまた、本発明の凝結調整混和材においては、前記凝結調整剤の平均粒子径が、１μｍ以上５００μｍ以下の範囲にあることが好ましい。

この場合、平均粒子径が上記の範囲にある凝結調整剤は、水への溶解性が高く、また大気中の水分などによる変質が起こりにくいので、凝結調整作用を長期間にわたって維持することができる。さらに、この凝結調整混和材を、超速硬性セメント組成物に添加することによって、その超速硬性セメント組成物の凝結始発時間をさらに確実に精度よく調整することができ、またその超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することができる。

【発明の効果】

【００１６】
本発明によれば、超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することができる凝結時間調整用の混和材を提供することが可能となる。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
以下に、本発明の実施形態である凝結調整混和材について説明する。
本実施形態の凝結調整混和材は、無機炭酸塩、オキシカルボン酸およびアルミン酸ナトリウムからなる群より選ばれる１つ以上の凝結調整剤と無機粉末とを含む混合物である。なお、本実施形態において、混合物は、凝結調整剤と無機粉末とを単に混合した混合物および凝結調整剤と無機粉末とを混合粉砕した混合粉砕物を含む。本実施形態の凝結調整混和材においては、凝結調整剤はさらに硫酸ナトリウムを含む。凝結調整剤と無機粉末との配合比は、質量比で１：０．５～１：３の範囲とされている。
以下、本実施形態の凝結調整混和材で用いる凝結調整剤および無機粉末、そしてこれらの配合量について説明する。
【００１８】
（凝結調整剤）
凝結調整剤は、超速硬性セメント組成物の使用時において、超速硬性セメント組成物に水を加えてからセメントの凝結が開始するまでの時間を調整する作用、すなわちセメントの硬化時間を遅延させる作用を有する。凝結調整剤によって、セメントの硬化時間が遅延されることによって、超速硬性セメント組成物に水を加えてからセメントの硬化反応が進行するまでの間の超速硬性セメント組成物の流動性が向上する。
凝結調整剤によるセメントの硬化時間の遅延作用は、凝結調整剤が水に溶解し、速硬性混和材（カルシウムアルミネート）から溶出したカルシウムイオンやアルミニウムイオンとキレート反応して、速硬性混和材の表面に皮膜を形成することによって、速硬性混和材からのカルシウムイオンやアルミニウムイオンの溶出が一時的に抑制されることにより発現すると考えられる。ただし、速硬性混和材の表面に形成される皮膜は、極めて薄いため、比較的短時間で溶解して消失する。そして、この被膜が消失した後は、速硬性混和材からのカルシウムイオン、アルミニウムイオンの再溶出が始まって、セメントの硬化反応が進行する。
【００１９】
本実施形態において用いる凝結調整剤は、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムのうちの１つ以上を含む。無機炭酸塩は、アルカリ金属の炭酸塩あるいは炭酸水素塩であることが好ましい。無機炭酸塩の例としては、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウムが挙げられる。これらの無機炭酸塩は、１つを単独で使用してもよいし、２つ以上を組合せて使用してもよい。オキシカルボン酸の例としては酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、マレイン酸が挙げられる。これらのオキシカルボン酸は、１つを単独で使用してもよいし、２つ以上を組合せて使用してもよい。
凝結調整剤は、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムのうちの２つ以上を組合せて使用することが好ましい。２つ以上の組合せは、無機炭酸塩、オキシカルボン酸およびアルミン酸ナトリウムの３つの組合せが好ましく、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムの４つの組合せがより好ましい。
【００２０】
上記の凝結調整剤の中で、硫酸ナトリウムは、水に対する溶解速度が特に速い。このため、硫酸ナトリウムは、水を加えた後の超速硬性セメント組成物の流動性を向上させる効果が高い。また、硫酸ナトリウムは、広い温度範囲で水に溶解し易いので、水を加えた後の超速硬性セメント組成物の凝結始発時間に対する温度依存性を小さくする効果もある。
【００２１】
凝結調整剤は、平均粒子径が１μｍ以上５００μｍ以下の範囲にあることが好ましい。

凝結調整剤の平均粒子径がこの範囲にあると、水への溶解性が高く、また大気中の水分などによる変質が起こりにくいので、凝結調整作用を長期間にわたって維持することができる。凝結調整剤の平均粒子径が１μｍ未満であると、凝結調整剤単味での保存中に大気中の水分を吸湿して潮解し凝結調整剤としての作用を維持できなくなる、さらに、圧密による固結を生じるためハンドリングが悪くなるおそれがある。一方、凝結調整剤の平均粒子径が５００μｍを超えると水に対する溶解速度が遅くなり、凝結調整剤として十分な作用を発揮できなくなるおそれがある。

【００２２】

（無機粉末）

無機粉末は、凝結調整剤を希釈して、超速硬性セメント組成物中に凝結調整剤を均一に分散させるための分散媒体として作用する。

無機粉末の例としては、ポルトランドセメント、石灰石粉末、珪石粉末、高炉スラグ粉末、石炭灰、フライアッシュ、粘土鉱物、カルシウムアルミネート粉末、無機硫酸塩粉末が挙げられる。これらの無機粉末は、１つを単独で使用してもよいし、２つ以上を組合せて使用してもよい。無機硫酸塩粉末は、石膏であることが好ましく、無水石膏であることが特に好ましい。

上記の無機粉末は速硬性混和材の速硬性に係わる性能に悪影響を及ぼさない。また、これらの無機粉末は、凝結調整剤との反応性が低い。このため、上記の無機粉末を用いた凝結調整混和材は長期間にわたって安定し、この凝結調整混和材を超速硬性セメント組成物に添加することによって、超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することができる。

【００２３】

無機粉末は、平均粒子径が１０μｍ以上２００μｍ以下の範囲にあることが好ましい。無機粉末を平均粒子径が上記の範囲にある微細な無機粉末として用いることによって、凝結調整混和材中の凝結調整剤を、無機粉末を分散媒体としてより均一な状態で分散させることができ、凝結調整剤の組成がより均一になる。また、平均粒子径が上記の範囲にある微細な無機粉末は、超速硬性セメント組成物への分散性が向上する。このため、この微細な無機粉末を含む凝結調整混和材を超速硬性セメント組成物に添加することによって、超速硬性セメント組成物中に凝結調整剤をより均一に分散させることが可能となり、これによって、超速硬性セメント組成物の凝結始発時間をさらに確実に精度よく調整することができ、水を加えた後の超速硬性セメント組成物の流動性が向上する。またその超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することができる。

【００２４】

（凝結調整剤と無機粉末の配合比）

本実施形態の凝結調整混和材において、凝結調整剤の含有量が多くなりすぎると、凝結調整剤の希釈効果が少なくなり、本発明の目的の一つである凝結始発時間を確実に、かつ精度良く調整することが困難になるとともに、凝結調整剤の分散効果が低減し長期間にわたる保存性も悪くなる。また、無機粉末の配合量が多くなりすぎると、超速硬性セメント組成物に添加する凝結調整混和材の量が多くなり、結果として超速硬性セメント組成物中の速硬性混和材量の比率が減少し、早期強度発現性が低下する。

以上の理由から、本実施形態の凝結調整混和材においては、凝結調整剤と無機粉末との配合比は、質量比で１：０．５～１：３の範囲とされている。

【００２５】

本実施形態の凝結調整混和材は、凝結調整剤と無機粉末とを上記の配合比で混合することによって製造することができる。混合は乾式混合もしくは乾式の混合粉砕により行う。原料として用いる無機粉末は、ブレーン比表面積が、２５００ｃｍ$^2$／ｇ以上５０００ｃｍ$^2$／ｇ以下の範囲にあることが好ましい。ブレーン比表面積が上記の範囲にある無機粉末と凝結調整剤とを、無機粉末の平均粒子径が１０μｍ以上２００μｍ以下の範囲となるように、混合もしくは混合粉砕することによって、凝結調整剤が均一に分散された凝結調

整混和材を得ることができる。なお、ブレーン比表面積は、ＪＩＳ　Ｒ　５２０１「セメントの物理試験方法」に記載のブレーン空気透過装置を用いた比表面積試験で測定するものとする。

【００２６】

乾式混合装置としては、Ｖ型混合機、リボンミキサー、プローシェアミキサー等の混合機を用いることができるが、これに限定されるものではなく、セメント材料の混合装置として通常用いられている各種の混合装置を用いることができる。混合時間は、混合装置の容量や各材料の配合量に合せて適宜調整することができる。混合時間は、混合装置の容量や各材料の配合量に合せて適宜調整することができる。

乾式混合粉砕装置としては、ボールミル、チューブミル、竪型ミル、Ｅミル等の粉砕装置を用いることができるが、これに限定されるものではなく、物質の粉砕装置として通常用いられている各種の粉砕装置を用いることができる。粉砕装置で混合すると、無機粉末と凝結調整剤とが粉砕されながら同時に混合される（粉砕混合）。なお、凝結調整剤の成分は、無機粉末に比べて軟らかく粉砕されやすいので、混合粉砕時間は５分～１５分程度の短時間でよい。

【００２７】

本実施形態の凝結調整混和材は、超速硬性セメント組成物の凝結始発時間を調整するための混和材として好適に使用できる。超速硬性セメント組成物は、カルシウムアルミネートと無機硫酸塩とを組み合わせた速硬性混和材を含む組成物であることが好ましい。超速硬性セメント組成物は、細骨材、粗骨材などの骨材、減水剤、ＡＥ減水剤、高性能減水剤、高性能ＡＥ減水剤、流動化剤、防水剤、起泡剤、消泡剤、発泡剤、鉄筋コンクリート用防錆剤、水中不分離性混和剤、保水剤、乾燥収縮低減剤、分離低減剤（増粘剤）、防凍・耐寒剤、再乳化粉末ポリマーやシリカフュームなどの各種混和材を含んでいてもよい。本実施形態の凝結調整混和材の超速硬性セメント組成物への添加量は、凝結調整混和材と超速硬性セメント組成物との全体量に対して、凝結調整剤の含有量が０．０１質量％以上５質量％以下の範囲となる量であることが好ましい。凝結調整剤の含有量が多くなりすぎると、凝結始発時間が遅くなり、初期強度発現性が低下するおそれがある。また、凝結調整剤の含有量が少なくなりすぎると凝結始発時間が短くなり、可使時間を十分に確保するのが困難となるおそれがある。

【００２８】

以上のような構成とされた本実施形態の凝結調整混和材は、凝結調整剤と無機粉末との混合物とされているので、この凝結調整混和材を用いることによって、超速硬性セメント組成物中に凝結調整剤を均一に分散させることができる。そして、本実施形態の凝結調整混和材が添加された超速硬性セメント組成物は、無機粉末により希釈された凝結調整成分が均一に分散されているので、凝結調整剤によるセメントの凝結調整作用が全体的に均一に進行し、超速硬性セメント組成物の凝結始発時間を確実かつ精度よく調整することができ、水を加えた後の超速硬性セメント組成物の流動性が向上する。さらに、超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することができる。

【００２９】

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

例えば、本発明の凝結調整混和材は、減水剤、ＡＥ減水剤、高性能減水剤、高性能ＡＥ減水剤、流動化剤、防水剤、起泡剤、消泡剤、発泡剤、鉄筋コンクリート用防錆剤、水中不分離性混和剤、保水剤、乾燥収縮低減剤、分離低減剤（増粘剤）、防凍・耐寒剤、再乳化粉末ポリマーやシリカフュームなどの各種混和材を含んでいてもよい。

【実施例】

【００３０】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

【００３１】

［使用材料］
本実施例および比較例にて使用した使用材料の種類、組成及び略号を、下記の表１に示す。
【００３２】
【表１】

| 材料 | 組成等 | 略号 |
|---|---|---|
| カルシウムアルミネートクリンカー粉末 | $12CaO \cdot 7Al_2O_3$<br>化学組成$Al_2O_3$：45．1%、CaO：47．3%、$SiO_2$：3．9%<br>ガラス化率：92%、ブレーン比表面積4450$cm^2$／g | CA－S |
| 無機硫酸塩 | $CaSO_4$ ふっ酸二型無水石膏 ブレーン比表面積9850$cm^2$／g | CS |
| 石灰石粉末 | 三菱マテリアル社製、ブレーン比表面積4460$cm^2$／g | LP |
| 普通ポルトランドセメント | 三菱マテリアル社製 ブレーン比表面積 3260$cm^2$／g | N |
| 無機炭酸塩 | $Na_2CO_3$ 炭酸ナトリウム（無水中性芒硝）粒度45～90μm | Na－1 |
| | $Na_2CO_3$ 炭酸ナトリウム（無水中性芒硝）粒度90～150μm | Na－2 |
| | $Na_2CO_3$ 炭酸ナトリウム（無水中性芒硝）粒度150～500μm | Na－3 |
| アルミン酸ナトリウム | $Na_2AlO_2$ アルミン酸ソーダ 粒度45～90μm | Al－1 |
| | $Na_2AlO_2$ アルミン酸ソーダ 粒度90～150μm | Al－2 |
| | $Na_2AlO_2$ アルミン酸ソーダ 粒度150～500μm | Al－3 |
| オキシカルボン酸 | 酒石酸 粒度45～90μm | Ta－1 |
| | 酒石酸 粒度90～150μm | Ta－2 |
| | 酒石酸 粒度150～500μm | Ta－3 |
| 硫酸ナトリウム | $Na_2SO_4$ 硫酸ナトリウム<br>粒度 150～500μm | NS－3 |
| 細骨砂 | 乾燥珪砂（粒径90μm～3000μm） | S |

【００３３】
［実施例１］
凝結調整剤として、炭酸ナトリウム（Ｎａ－１）、炭酸ナトリウム（Ｎａ－２）、炭酸ナトリウム（Ｎａ－３）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－１）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－２）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－３）、酒石酸（Ｔａ－１）、酒石酸（Ｔａ－２）、酒石酸（Ｔａ－３）、そして無機粉末として石灰石微粉末（ＬＰ）を、質量比で３：６：３：１：２：１：１：２：１：２０（＝Ｎａ－１：Ｎａ－２：Ｎａ－３：Ａｌ－１：Ａｌ－２：Ａｌ－３：Ｔａ－１：Ｔａ－２：Ｔａ－３：ＬＰ）の割合にて混合機に投入して、１５分間乾式混合して、凝結調整剤と無機粉末とを質量比で１：１の割合で含む混合物（凝結調整混和材１）を得た。混合前の凝結調整剤と無機粉末（石灰石微粉末）、及び凝結調整混和材１を、それぞれＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）にて観察した。その結果、凝結調整混和材１中の凝結調整剤および石灰石微粉末は、いずれについても粒子サイズが混合前と比較してほぼ同じであった。なお、凝結調整混和材１中の石灰石微粉末の平均粒子径は８５μｍであり、炭酸ナトリウムの平均粒子径は６１μｍであった。
石灰石微粉末（無機粉末）の平均粒子径は、ＳＥＭを用いて１００個の粒子を観察して、その粒子の最長径を測定し、測定した最長径の平均とした。また、炭酸ナトリウム（凝結調整剤）の平均粒子径もまた、ＳＥＭを用いて１００個の粒子を観察して、その粒子の最長径を測定し、測定した最長径の平均とした。なお、石灰石微粉末と炭酸ナトリウムの

同定は、ＥＰＭＡ（電子プローブマイクロアナライザー）による元素分析により行った。

【００３４】

［実施例２］

炭酸ナトリウム（Ｎａ－１）、炭酸ナトリウム（Ｎａ－２）、炭酸ナトリウム（Ｎａ－３）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－１）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－２）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－３）、酒石酸（Ｔａ－１）、酒石酸（Ｔａ－２）、酒石酸（Ｔａ－３）、そして無機粉末として普通ポルトランドセメント（Ｎ）を、質量比で３：６：３：１：２：１：１：２：１：２０（＝Ｎａ－１：Ｎａ－２：Ｎａ－３：Ａｌ－１：Ａｌ－２：Ａｌ－３：Ｔａ－１：Ｔａ－２：Ｔａ－３：Ｎ）の割合にて混合機に投入して、１５分間乾式混合して、凝結調整剤と無機粉末とを質量比で１：１の割合で含む混合物（凝結調整混和材２）を得た。混合前の凝結調整剤と無機粉末（普通ポルトランドセメント）、及び凝結調整混和材２を、それぞれＳＥＭにて観察した。その結果、凝結調整混和材２中の凝結調整剤および普通ポルトランドセメントは、いずれについても粒子サイズが混合前と比較してほぼ同じであった。なお、ＳＥＭ観察とＥＰＭＡによる元素分析により測定された凝結調整混和材２中の普通ポルトランドセメントの平均粒子径は１４μｍであり、炭酸ナトリウムの平均粒子径は５８μｍであった。

【００３５】

［実施例３］

炭酸ナトリウム（Ｎａ－１）、炭酸ナトリウム（Ｎａ－２）、炭酸ナトリウム（Ｎａ－３）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－１）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－２）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－３）、酒石酸（Ｔａ－１）、酒石酸（Ｔａ－２）、酒石酸（Ｔａ－３）、そして無機粉末として普通ポルトランドセメント（Ｎ）を、質量比で３：６：３：１：２：１：１：２：１：２０（＝Ｎａ－１：Ｎａ－２：Ｎａ－３：Ａｌ－１：Ａｌ－２：Ａｌ－３：Ｔａ－１：Ｔａ－２：Ｔａ－３：Ｎ）の割合にて粉砕機に投入して、１５分間粉砕混合して、凝結調整剤と無機粉末とを質量比で１：１の割合で含む混合粉砕物（凝結調整混和材３）を得た。混合粉砕前の凝結調整剤と無機粉末（普通ポルトランドセメント）、及び凝結調整混和材３を、それぞれＳＥＭにて観察した。その結果、凝結調整混和材３中の凝結調整剤および普通ポルトランドセメントは、いずれについても粒子サイズが粉砕混合前と比較して微細となった。なお、ＳＥＭ観察とＥＰＭＡによる元素分析により測定された凝結調整混和材３中の普通ポルトランドセメントの平均粒子径は１２μｍであり、炭酸ナトリウムの平均粒子径は２．１μｍであった。

【００３６】

［実施例４］

凝結調整剤として、炭酸ナトリウム（Ｎａ－１）、炭酸ナトリウム（Ｎａ－２）、炭酸ナトリウム（Ｎａ－３）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－１）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－２）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－３）、酒石酸（Ｔａ－１）、酒石酸（Ｔａ－２）、酒石酸（Ｔａ－３）、硫酸ナトリウム（ＮＳ－３）そして無機粉末として石灰石微粉末（ＬＰ）を、質量比で３：６：３：１：２：１：１：２：１：１２：３２（＝Ｎａ－１：Ｎａ－２：Ｎａ－３：Ａｌ－１：Ａｌ－２：Ａｌ－３：Ｔａ－１：Ｔａ－２：Ｔａ－３：ＮＳ－３：ＬＰ）の割合にて混合機に投入して、１５分間乾式混合して、凝結調整剤と無機粉末とを質量比で１：１の割合で含む混合物（凝結調整混和材４）を得た。混合前の凝結調整剤と無機粉末（石灰石微粉末）、及び凝結調整混和材４を、それぞれＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）にて観察した。その結果、凝結調整混和材４中の凝結調整剤および石灰石微粉末は、いずれについても粒子サイズが混合前と比較してほぼ同じであった。なお、ＳＥＭ観察とＥＰＭＡによる元素分析により測定された凝結調整混和材４中の石灰石微粉末の平均粒子径は８５μｍであり、炭酸ナトリウムの平均粒子径は６１μｍであった。

【００３７】

［比較例１］

炭酸ナトリウム（Ｎａ－１）、炭酸ナトリウム（Ｎａ－２）、炭酸ナトリウム（Ｎａ－３）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－１）、アルミン酸ナトリウム（Ａｌ－２）、アルミ

ン酸ナトリウム（Ａｌ－３）、酒石酸（Ｔａ－１）、酒石酸（Ｔａ－２）、そして酒石酸（Ｔａ－３）を、質量比で３：６：３：１：２：１：１：２：１（＝Ｎａ－１：Ｎａ－２：Ｎａ－３：Ａｌ－１：Ａｌ－２：Ａｌ－３：Ｔａ－１：Ｔａ－２：Ｔａ－３）の割合にて混合機に投入したこと以外は実施例１と同様にして、凝結調整剤の混合物（凝結調整剤）を得た。なお、ＳＥＭ観察とＥＰＭＡによる元素分析により測定された混合物中の炭酸ナトリウムの平均粒子径は７５μｍであった。

【００３８】

実施例１～４および比較例１にて使用した各材料の配合量と、材料の混合に使用した混合装置を、下記の表２に示す。

【００３９】

【表２】

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 凝結調整混和材1 | 凝結調整混和材2 | 凝結調整混和材3 | 凝結調整混和材4 | 凝結調整材 |
| 材料(質量比) | LP | 20 | – | – | 32 | – |
| | N | – | 20 | 20 | – | – |
| | Na−1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | Na−2 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| | Na−3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | Al−1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Al−2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | Al−3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Ta−1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Ta−2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | Ta−3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | NS | – | – | – | 12 | – |
| 材料の混合に使用した混合装置 | | 混合機 | 混合機 | 粉砕機 | 混合機 | 混合機 |

【００４０】

［実施例Ａ－１～Ａ－３、実施例Ｂ－１～Ｂ－３、実施例Ｃ－１～Ｃ－３、実施例Ｄ－１～Ｄ－３、比較例Ｅ－１～Ｅ－３］

（１）速硬性混和材（ＳＡ－１）の調製

カルシウムアルミネートクリンカー粉末（ＣＡ－Ｓ）１００質量部に対して、無機硫酸塩として無水石膏（ＣＳ）を１２０質量部の割合にて混合機に投入して、混合した。得ら

れた混合物を速硬性混和材（ＳＡ－１）とした。
（２）超速硬性セメント組成物の製造
実施例１～４および比較例１にて作製した混合物と、速硬性混和材（ＳＡ－１）と、普通ポルトランドセメント（Ｎ）と、細骨砂（Ｓ）とを下記の表３に示す割合（質量部）にて混合機に投入して超速硬性セメント組成物を製造した。表３に超速硬性セメント組成物の全体量に対する凝結調整剤（炭酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、酒石酸、硫酸ナトリウム）の合計の含有量を示す。
【００４１】

【表３】

| | | 実施例A－1 | 実施例A－2 | 実施例A－3 | 実施例B－1 | 実施例B－2 | 実施例B－3 | 実施例C－1 | 実施例C－2 | 実施例C－3 | 実施例D－1 | 実施例D－2 | 実施例D－3 | 比較例E－1 | 比較例E－2 | 比較例E－3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 使用材料（単位：質量部） | SA－1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | N | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| | S | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| | 実施例1で作成した混合物（凝結調整混和材1） | 0.92 | 1.00 | 1.08 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 実施例2で作成した混合物（凝結調整混和材2） | — | — | — | 0.92 | 1.00 | 1.08 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 実施例3で作成した混合物（凝結調整混和材3） | — | — | — | — | — | — | 0.82 | 0.90 | 0.98 | — | — | — | — | — | — |
| | 実施例4で作成した混合物（凝結調整混和材3） | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.92 | 1.00 | 1.08 | — | — | — |
| | 比較例1で作成した混合物（凝結調整剤） | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.42 | 0.50 | 0.58 |
| 凝結調整剤の合計含有量（質量%） | | 0.092 | 0.100 | 0.108 | 0.092 | 0.100 | 0.108 | 0.820 | 0.090 | 0.098 | 0.092 | 0.100 | 0.108 | 0.084 | 0.100 | 0.116 |

【００４２】

製造直後の超速硬性セメント組成物１００質量部に対して、水１６質量となる水量比にて水を加えて混練して、セメントモルタルを調製した。試験温度は２０℃とした。得られたセメントモルタルの１５打フロー、凝結時間（始発、終結）、材齢２時間と材齢３時間の圧縮強度を測定した。その結果を、超速硬性セメント組成物に添加した凝結調整混和材量および凝結調整剤の合計含有量と共に表４に示す。

１５打フロー、凝結時間および圧縮強度は、ＪＩＳ　Ｒ　５２０１「セメントの物理試験方法」に記載されている方法に従って測定した。

【００４３】

また、超速硬性セメント組成物をビニール袋（容量：１２Ｌ）に梱包し、ビニール袋の角部の４カ所にそれぞれピンホール（孔径：０．５ｍｍ）を開け、温度３０℃、湿度８０％ＲＨの室内に、３ヶ月、６ヶ月それぞれ保存した。そして、保存後の超速硬性セメント組成物について、上記と同様にしてセメントモルタルを調製し、凝結時間を測定した。その結果を表４に示す。

【００４４】

【表４】

| | 凝結調整混和材添加量（質量部） | 凝結調整剤含有量（質量%） | 製造直後 | | | | | 保存3ケ月 | | 保存6ケ月 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 15打フロー（mm） | 凝結時間（分） | | 圧縮強度（N/mm$^2$） | | 凝結時間（分） | | 凝結時間（分） | |
| | | | | 始発 | 終結 | 材齢2時間 | 材齢3時間 | 始発 | 終結 | 始発 | 終結 |
| 実施例A－1 | 0.92 | 0.092 | 188 | 45 | 56 | 15.6 | 19.2 | 54 | 63 | 60 | 79 |
| 実施例A－2 | 1.00 | 0.100 | 190 | 52 | 60 | 15.1 | 18.9 | 65 | 82 | 75 | 105 |
| 実施例A－3 | 1.08 | 0.108 | 190 | 60 | 72 | 12.3 | 18.5 | 72 | 90 | 90 | 120 |
| 実施例B－1 | 0.92 | 0.092 | 186 | 45 | 56 | 15.5 | 19.5 | 48 | 60 | 52 | 63 |
| 実施例B－2 | 1.00 | 0.100 | 187 | 51 | 59 | 15.0 | 18.8 | 55 | 64 | 58 | 68 |
| 実施例B－3 | 1.08 | 0.108 | 189 | 58 | 69 | 13.1 | 18.6 | 64 | 80 | 69 | 84 |
| 実施例C－1 | 0.82 | 0.082 | 190 | 46 | 55 | 15.8 | 19.6 | 48 | 56 | 51 | 61 |
| 実施例C－2 | 0.90 | 0.090 | 192 | 51 | 60 | 15.1 | 19.0 | 53 | 62 | 55 | 65 |
| 実施例C－3 | 0.98 | 0.098 | 190 | 57 | 68 | 12.7 | 18.6 | 60 | 70 | 64 | 76 |
| 実施例D－1 | 0.92 | 0.092 | 205 | 46 | 55 | 16.2 | 19.9 | 46 | 56 | 47 | 57 |
| 実施例D－2 | 1.00 | 0.100 | 209 | 52 | 60 | 16.0 | 19.4 | 53 | 62 | 53 | 61 |
| 実施例D－3 | 1.08 | 0.108 | 214 | 58 | 66 | 14.2 | 18.9 | 60 | 68 | 62 | 71 |
| 比較例E－1 | 0.42* | 0.084 | 182 | 28 | 33 | 16.0 | 19.1 | 55 | 75 | 76 | 112 |
| 比較例E－2 | 0.50* | 0.100 | 185 | 50 | 60 | 15.0 | 18.6 | 71 | 90 | 90 | 120以上 |
| 比較例E－3 | 0.58* | 0.116 | 180 | 74 | 95 | 6.5 | 14.8 | 120以上 | 180以上 | 120以上 | 180以上 |

＊は、凝結調整剤の添加量(質量部)である。

【００４５】

表４に示すように、製造直後の実施例Ａ－１～Ａ－３、実施例Ｂ－１～Ｂ－３、実施例Ｃ－１～Ｃ－３、実施例Ｄ－１～Ｄ－３および比較例１～３は、いずれも凝結調整混和材添加量の増加と共に、凝結始発時間は遅く、圧縮強度は低くなった。実施例Ａ－１～Ａ－

３、実施例Ｂ－１～Ｂ－３、実施例Ｄ－１～Ｄ－３では凝結調整混和材添加量が０．０８質量部増加すると、凝結始発時間が６～８分の遅延が生じ、材齢３時間の圧縮強度は２～４％低下した。また、実施例Ｃ－１～Ｃ－３では凝結調整混和材添加量が０．０８質量部増加すると、凝結始発時間が５～６分の遅延が生じ、材齢３時間の圧縮強度は２～３％低下した。これに対して、比較例Ｅ－１～Ｅ－３では凝結調整剤添加量が０．０８質量部増加すると、凝結始発時間が２２～２４分の遅延が生じており、凝結調整剤の含有量に対する凝結始発時間の変動が大きくなった。また、材齢３時間の圧縮強度は、凝結調整剤の含有量が０．１１６質量％のときの値は、０．１００質量％のときの値から２０％も低下した。よって、表４の結果から、凝結調整剤と無機粉末を混合または粉砕混合して作製した凝結調整混和材を用いた方が、超速硬性セメント組成物の凝結始発時間を容易に、かつ精度良く調整できることが確認された。また、実施例Ｄ－１～Ｄ－３に示すように、硫酸ナトリウムを含む凝結調整混和材（実施例４）は、各添加量において１５打フローが大きくなり、水を加えた後の超速硬性セメント組成物の流動性を向上させる効果が特に高いこと確認された。

【００４６】

保存後の実施例Ａ－１～Ａ－３、実施例Ｂ－１～Ｂ－３、実施例Ｃ－１～Ｃ－３、および比較例Ｅ－１～Ｅ－３は、いずれも保存期間が長くなると、凝結始発時間が遅くなった。無機粉末として石灰石粉末を用いた実施例Ａ－１～Ａ－３の凝結始発時間は、保存３ヶ月で１．２倍、保存６ヶ月で１．３～１．５倍の長さとなった。無機粉末として普通ポルトランドセメントを使用した実施例Ｂ－１～Ｂ－３の凝結始発時間は、保存３ヶ月で１．１倍、保存６ヶ月で１．２倍の長さとなり、保存期間による凝結の遅延が緩やかで、保存安定性が良好であった。また、凝結調整混和材を粉砕混合により作製した実施例Ｃ－１～Ｃ－３は、保存３ヶ月で１．０倍、保存６ヶ月で１．１倍とほぼ変化せず、保存安定性もさらに優れていた。比較例Ｅ－１～Ｅ－３の凝結始発時間は、保存３ヶ月で１．４倍以上、保存６ヶ月で１．８倍以上の長さとなった。特に、凝結調整剤の含有量が０．１１６質量％の比較例Ｅ－３は、保存３ヶ月後で凝結始発時間が１２０分以上となった。

これに対して、実施例Ｄ－１～Ｄ－３では、保存６ケ月まで凝結始発時間の変化はほとんど見られなかった。

【００４７】

製造直後の超速硬性セメント組成物（実施例Ａ－２、実施例Ｂ－２、実施例Ｃ－２、実施例Ｄ－２、比較例Ｅ－２）１００質量部に対して、水９５質量部となる水量比にて水を加えて混練して、セメントモルタルを調製した。試験温度は５℃、２０、３５℃とした。得られたセメントモルタルの凝結時間（始発、終結）、材齢２時間と材齢３時間の圧縮強度を測定した。その結果を、超速硬性セメント組成物に添加した凝結調整混和材量および凝結調整剤の合計含有量と共に表５に示す。

凝結時間および圧縮強度は、ＪＩＳ　Ｒ　５２０１「セメントの物理試験方法」に記載されている方法に従って測定した。

【００４８】

【表５】

| | 凝結調整混和材添加量（質量部） | 凝結調整剤含有量（質量％） | 試験温度（℃） | 製造直後 凝結時間（分） 始発 | 製造直後 凝結時間（分） 終結 | 製造直後 圧縮強度(N/mm²) 材齢2時間 | 製造直後 圧縮強度(N/mm²) 材齢3時間 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例Ａ－２ | 1.00 | 0.100 | 5 | 58 | 72 | 12.7 | 17.8 |
| | | | 20 | 52 | 60 | 15.1 | 18.9 |
| | | | 35 | 43 | 53 | 16.0 | 19.9 |
| 実施例Ｂ－２ | 1.00 | 0.100 | 5 | 57 | 68 | 13.3 | 18.0 |
| | | | 20 | 51 | 59 | 15.0 | 18.8 |
| | | | 35 | 45 | 54 | 15.4 | 20.1 |
| 実施例Ｃ－２ | 0.90 | 0.090 | 5 | 54 | 61 | 14.5 | 18.2 |
| | | | 20 | 51 | 60 | 15.4 | 19.0 |
| | | | 35 | 48 | 55 | 15.8 | 20.8 |
| 実施例Ｄ－２ | 1.00 | 0.100 | 5 | 54 | 60 | 15.1 | 18.8 |
| | | | 20 | 52 | 60 | 16.0 | 19.4 |
| | | | 35 | 49 | 52 | 16.5 | 21.0 |
| 比較例Ｅ－２ | 0.50* | 0.100 | 5 | 62 | 86 | 9.4 | 13.0 |
| | | | 20 | 50 | 60 | 15.0 | 18.6 |
| | | | 35 | 35 | 48 | 15.8 | 19.6 |

＊は、凝結調整剤の添加量(質量部)である。

【００４９】

表５に示すように、実施例Ａ－２、実施例Ｂ－２、実施例Ｃ－２、実施例Ｄ－２および比較例Ｅ－２は、いずれも試験温度が高くなると、凝結始発時間が早くなった。無機粉末として石灰石粉末を用いた実施例Ａ－２の凝結始発時間は、温度が１５℃高くなると６～９分早くなった。無機粉末として普通ポルトランドセメントを使用した実施例Ｂ－２の凝結始発時間は、温度が１５℃高くなると６分早くなった。また、凝結調整混和材を粉砕混合により作製した実施例Ｃ－２、実施例Ｄ－２の凝結始発時間は、温度が１５℃高くなる

と３分早くなる程度で、実施例Ａ－２、実施例Ｂ－２に比べて温度依存性が小さくなった。これに対して、比較例Ｅ－２の凝結始発時間は、温度が１５℃高くなると１２～１５分早くなり、実施例Ａ－２、実施例Ｂ－２、実施例Ｃ－２、実施例Ｄ－２に比べて温度依存性が大きくなった。

【００５０】

以上の結果から、凝結調整剤と無機粉末とを所定の割合で含む混合物、すなわち本発明の凝結調整混和材は、凝結調整剤単体と比較して凝結始発時間の遅延促進作用が緩やかで、また保存安定性に優れることが確認された。また、凝結調整混和材を粉砕混合により作製することで、凝結始発時間に対する温度依存性がより小さくなることが確認された。また、硫酸ナトリウムを凝結調整混和材に含ませることにより、流動性が向上するとともに、凝結始発時間に対する温度依存性が小さくなることが確認された。

【手続補正書】

【提出日】平成29年7月18日(2017.7.18)

【手続補正１】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項１】

無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムからなる群より選ばれる１つ以上の凝結調整剤と、ポルトランドセメント、石灰石粉末、珪石粉末および高炉スラグ粉末からなる群より選ばれる１つ以上の無機粉末とを質量比で１：０．５～１：３の範囲にて含む混合物であることを特徴とする凝結調整混和材。

【請求項２】

前記無機粉末が、ポルトランドセメント、石灰石粉末のうちの１つ以上であることを特徴とする請求項１に記載の凝結調整混和材。

【請求項３】

前記無機粉末の平均粒子径が、１０μｍ以上２００μｍ以下の範囲にあることを特徴とする請求項１又は２に記載の凝結調整混和材。

【請求項４】

前記凝結調整剤が無機炭酸塩を含み、前記無機炭酸塩が、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウムのうちの１つ以上であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項に記載の凝結調整混和材。

【請求項５】

前記凝結調整剤がオキシカルボン酸を含み、前記オキシカルボン酸が、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、マレイン酸のうちの１つ以上であることを特徴とする請求項１乃至４のいずれか１項に記載の凝結調整混和材。

【請求項６】

前記凝結調整剤の平均粒子径が、１μｍ以上５００μｍ以下の範囲にあることを特徴とする請求項１乃至５のいずれか１項に記載の凝結調整混和材。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００９

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０００９】

本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の凝結調整混和材は、無機炭酸塩、オキシカルボン酸、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムからなる群より選ばれる１つ以上の凝結調整剤と、ポルトランドセメント、石灰石粉末、珪石粉末お

よび高炉スラグ粉末からなる群より選ばれる１つ以上の無機粉末とを質量比で１：０．５～１：３の範囲にて含む混合物であることを特徴としている。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１１】
ここで、本発明の凝結調整混和材においては、前記無機粉末は、ポルトランドセメント、石灰石粉末、珪石粉末、高炉スラグ粉末のうちの１つ以上である。
上記の無機粉末は、速硬性混和材の速硬性に係わる性能に悪影響を及ぼさず、また凝結調整剤との反応性が低いので、これらの無機粉末を用いた凝結調整混和材を、超速硬性セメント組成物に添加することによって、超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することができる。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２２】
（無機粉末）
無機粉末は、凝結調整剤を希釈して、超速硬性セメント組成物中に凝結調整剤を均一に分散させるための分散媒体として作用する。
無機粉末の例としては、ポルトランドセメント、石灰石粉末、珪石粉末、高炉スラグ粉末が挙げられる。これらの無機粉末は、１つを単独で使用してもよいし、２つ以上を組合せて使用してもよい。
上記の無機粉末は速硬性混和材の速硬性に係わる性能に悪影響を及ぼさない。また、これらの無機粉末は、凝結調整剤との反応性が低い。このため、上記の無機粉末を用いた凝結調整混和材は長期間にわたって安定し、この凝結調整混和材を超速硬性セメント組成物に添加することによって、超速硬性セメント組成物を長期間にわたって保存しても、凝結始発時間を安定に維持することができる。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| *Ｃ０４Ｂ 14/28* | *(2006.01)* | Ｃ０４Ｂ | 14/28 | | |
| *Ｃ０４Ｂ 14/06* | *(2006.01)* | Ｃ０４Ｂ | 14/06 | Ｚ | |
| *Ｃ０４Ｂ 14/10* | *(2006.01)* | Ｃ０４Ｂ | 14/10 | Ｂ | |
| *Ｃ０４Ｂ 18/14* | *(2006.01)* | Ｃ０４Ｂ | 18/14 | Ａ | |
| *Ｃ０４Ｂ 18/10* | *(2006.01)* | Ｃ０４Ｂ | 18/10 | Ａ | |
| *Ｃ０４Ｂ 18/08* | *(2006.01)* | Ｃ０４Ｂ | 18/08 | Ｚ | |

(72)発明者　神谷　清志
埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬２２７０番地　三菱マテリアル株式会社　セメント研究所内
(72)発明者　徳永　健二
埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬２２７０番地　三菱マテリアル株式会社　セメント研究所内
(72)発明者　田原　英男
埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬２２７０番地　三菱マテリアル株式会社　セメント研究所内

Ｆターム(参考) 4G112 MB12