(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/156858 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 24/02 (2006.01) *C04B 28/02* (2006.01)
C04B 7/52 (2006.01) *C04B 103/52* (2006.01)
C04B 24/12 (2006.01) *C07C 41/50* (2006.01)
C04B 24/16 (2006.01) *C07C 43/317* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057454

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 19 日(19.03.2014)

(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 2013-064187 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013) JP

(71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目１４番１０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐川桂一郎 (SAGAWA Keiichiro); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 下田政朗(SHIMODA Masaaki); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 長澤浩司(NAGASAWA Koji); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 古谷聡(FURUYA Satoshi); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町２－１７－８、６Ｆ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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)）

WO 2014/156858 A1

(54) **Title**: METHOD FOR IMPROVING STRENGTH OF HYDRAULIC COMPOSITION HARDENED PRODUCT

(54) 発明の名称 : 水硬性組成物硬化体の強度向上方法

(57) **Abstract**: The present invention relates to: a strength improver composition for hydraulic powders, which contains a reaction product produced by the reaction of (a1) at least one compound selected from polyhydric alcohols each having a valency of 2 to 5 inclusive with (a2) an aldehyde compound or a ketone compound; and a method for improving the strength of a hydraulic composition hardened product, which comprises adding the strength improver composition to a hydraulic composition.

(57) 要約: 本発明は、（ａ１）２価以上、５価以下の多価アルコールから選ばれる１種以上の化合物と、（ａ２）アルデヒド化合物またはケトン化合物とを反応させて得られる反応生成物を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物、それを水硬性組成物に添加する水硬性組成物硬化体の強度向上方法に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 水硬性組成物硬化体の強度向上方法

技術分野

[0001] 本発明は、水硬性組成物硬化体の強度向上方法、水硬性粉体の製造方法、水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物、水硬性組成物、水硬性粉体用強度向上剤組成物及び水硬性組成物の硬化体の強度向上のための使用に関する。

背景技術

[0002] コンクリートの初期強度は、スリップフォーム工法における型枠滑動速度、凍害耐力、せき板の取り外し時期などコンクリートの初期における性状の判定に重要なものである。例えば、型枠の在置期間は、ＪＡＳＳ５および建設省告示第１１０号に規定されているが、最小在置期間として気温１５℃以上で２～３日（基礎、柱、壁など）とされている。その要因は、脱型後のコンクリートの乾燥による長期強度の発現が著しく悪くなるためであり、特に３日以内の水分の蒸発が著しいと言われている。これを抑制するためには、セメントの水和反応を促進し、水分が乾燥（蒸発）しにくいセメント水和物に変換することが効果的であり、３日強度を高く発現させることは、コンクリート硬化体の乾燥による長期強度低下抑制の観点から重要である。

[0003] また一方でセメント産業では、他産業等で発生した廃棄物（一般ゴミなど）・副産物を、原料、エネルギー源、製品の一部として積極的に活用してきているが、これによりセメント鉱物組成が変動しセメント強度が大きく変動する場合がある。セメントの品質の規格は、欧州や中国のように強度の観点から強さクラス（３ランクの２８日強度と２ランクの初期強さ）が区別されており、これらを組合せてセメントの品質が規定されているが、特に初期強さで現される３日強度は、セメントの初期水和反応に依存しており、廃棄物などによる鉱物組成の変動が現れやすい。このため初期強さの高い強度を発現することは、セメントの安定生産の観点から重要である。また他産業の副産物である高炉スラグやフライアッシュなどは、セメント製品の混合材（増量材）として使用されるが、初期強さを高く発現させることは、品質規格の

範囲内で混合量を増やす、即ちクリンカー量を削減することが可能となり、クリンカー製造時に発生する温室効果ガスの排出削減の観点から重要である。

[0004] 特表２００８－５１９７５２号公報には、セメントの圧縮強さを向上させるためにセメント添加物として未処理グリセリンを使用する方法が開示されている。

[0005] 特表２００８－５４２１８２号公報には、セメント等の粉体の製造に関して、ジオール、トリオールまたはこれらの混合物から選択した少なくとも１種のバイオマス由来ポリオールを含有して成る粉砕助剤組成物を粒子に導入することを含んで成る粒子の粉砕効率の向上方法が開示されている。

[0006] 一方、グリセリンとホルムアルデヒドとを反応させて得られる化合物に関し、例えば、特表２０１２－５００２８７号公報には、従来の技術として、工業品グレードのグリセリン（９０％）および３７％ホルムアルデヒドをベンゼンとともに用いてグリセロールホルマールを調製するプロセスが開示されている（特表２０１２－５００２８７号公報の段落００１０）。

[0007] また、特表２００８－５１９７５２には、未処理グリセリンを添加した圧縮強度セメントが開示されている。 また、特表２００８－５４２１８２には、バイオマス由来ポリオールを含むセメント粉砕助剤が開示されている。

また、ＷＯ－Ａ２０１３／０４５４１９は２０１３年０４月０４日頒布され、２０１３年０４月０３日頒布されたＥＰ－Ａ２５７４６３６に対応し、グリセロールホルマール、共重合体と無機結合剤とを含有する粉体組成物を開示している。 また、特表２００１－５１８８７１には、少なくとも１つの１，３－ジオキサ基を含む、三価または多価アルコールの少なくとも1つのアセタールを含むセメント組成用収縮低減剤が開示されている。

[0008] 発明の要約

本発明は、（ａ１）２価以上、５価以下の多価アルコールから選ばれる１種以上の化合物〔以下、（ａ１）成分という〕と、（ａ２）アルデヒド化合物またはケトン化合物〔以下、（ａ２）成分という〕とを反応させて得られ

る反応生成物〔以下、（Ａ）成分という〕を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物を水硬性組成物に添加する、水硬性組成物硬化体の強度向上方法に関する。

本発明は、更に、尿素－ホルムアルデヒド縮合物及びヒドロキシメタンスルホン酸塩からなる群から選ばれる１種以上の化合物〔以下、（Ｂ）成分という〕を含有する上記水硬性粉体用強度向上剤組成物を水硬性組成物に添加する、水硬性組成物硬化体の強度向上方法に関する。

[0009] 本発明は、更に、水硬性化合物を粉砕する際に、上記水硬性粉体用強度向上剤組成物を、固形分として、水硬性化合物１００質量部に対して、０．０００５質量部以上、１．０質量部以下添加する、水硬性粉体の製造方法に関する。

[0010] 本発明は、更に、上記水硬性粉体用強度向上剤組成物と、グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール及びトリエタノールアミンからなる群から選ばれる１種以上の化合物〔以下、（Ｃ）成分という〕とを含有する、水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物に関する。

[0011] 本発明は、更に、上記水硬性粉体用強度向上剤組成物と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有し、前記水硬性粉体用強度向上剤組成物の含有量が、固形分として、水硬性粉体１００質量部に対して、０．０００５質量部以上、２．０質量部以下である、水硬性組成物に関する。

本発明は、更に、（ａ１）２価以上、５価以下の多価アルコールから選ばれる１種以上の化合物〔以下、（ａ１）成分という〕と、（ａ２）アルデヒド化合物またはケトン化合物〔以下、（ａ２）成分という〕とを反応させて得られる反応生成物〔以下、（Ａ）成分という〕と、

尿素－ホルムアルデヒド縮合物及びヒドロキシメタンスルホン酸塩からなる群から選ばれる１種以上の化合物〔以下、（Ｂ）成分という〕を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物に関する。

[0012] 本発明は、更に、上記水硬性粉体用強度向上剤組成物の、水硬性組成物の硬化体の強度向上のための使用に関する。

[0013] 本発明は、（ａ１）２価以上、５価以下の多価アルコールから選ばれる１種以上の化合物〔以下、（ａ１）成分という〕と、（ａ２）アルデヒド化合物またはケトン化合物〔以下、（ａ２）成分という〕とを反応させて得られる反応生成物〔以下、（Ａ）成分という〕を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物に関する。

発明の詳細な説明

[0014] 本発明は、初期強度の高い硬化体が得られる水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物を提供する。また、該粉砕用添加剤組成物を用いて、水硬性組成物硬化体の強度向上方法、初期強度の高い硬化体が得られる水硬性粉体の製造方法、初期強度の高い硬化体が得られる水硬性組成物、水硬性粉体用強度向上剤組成物及び水硬性粉体用強度向上剤組成物の水硬性組成物の硬化体の強度向上のための使用を提供する。

[0015] なお、本発明では、特記しない限り、対象物（組成物や混合物）中の水以外の成分を「固形分」であると定義する。従って、固形分には液体の成分が含まれていてもよい。

[0016] 本発明によれば、初期強度の高い硬化体が得られる水硬性粉体用強度向上剤組成物が提供される。本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物は、水硬性組成物の調製時の他に、水硬性化合物を粉砕して水硬性粉体を製造する際にも添加することができる。

[0017] 本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物により、初期強度の高い硬化体が得られる理由は定かではないが、以下のように考えられる。本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物を、セメントと水からなる水硬性組成物に含有させたところ、微細な結晶が成長することが観察された。これに基づいて初期強度の向上機構を推定すると、まず、２価以上の多価アルコールとアルデヒド化合物またはケトン化合物が反応することにより、少なくとも１個のエーテル基を有する酸素原子を２個以上含む化合物が得られると考えられる。そして、前記化合物が酸素原子により水硬性化合物中の水硬性粉体の表面に吸着し、水硬性粉体の鉱物の一成分であるC_3Sの水和生成物、例えば水酸化カル

シウム等の急激な結晶成長を抑制する。一方で、水硬性粉体からはカルシウム等の結晶核となる化合物が溶出する。その結果、多数の微細な結晶が生じ、それらの結晶がそれぞれ成長することで結晶間に隙間を生じるため、水硬性粉体表面への水の進入が維持され、ある一定の速度で水硬性粉体の水和が進行し、接水から３日後の圧縮強度を向上させると推定される。また、５価を超える多価アルコールの場合の反応物では、水硬性粉体の表面への吸着が強固となり、その結果水硬性粉体の水和反応の阻害が大きくなり、圧縮強度の向上が劣ると考えられる。

[0018] （Ａ）成分は、（ａ１）２価以上、５価以下の多価アルコールから選ばれる１種以上の化合物〔以下、（ａ１）成分という〕と、（ａ２）アルデヒド化合物またはケトン化合物〔以下、（ａ２）成分という〕とを反応させて得られる反応生成物である。

[0019] （ａ１）成分は、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは炭素数２以上、より好ましくは３以上、そして、好ましくは５以下、より好ましくは４以下、更に好ましくは３の多価アルコールである。また、（ａ１）成分は、３価以上の多価アルコールが好ましい。

[0020] （ａ１）成分としては、グリセリン、グリセリンのエチレンオキサイド付加物等のグリセリンのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、グリセリンが好ましい。グリセリンのアルキレンオキサイド付加物は、グリセリンのエチレンオキサイド付加物が挙げられる。グリセリンのアルキレンオキサイド付加物では、アルキレンオキサイドの平均付加モル数は０．５以上、３以下が好ましい。

[0021] （ａ２）成分のアルデヒド化合物は、一般式、Ｒ－ＣＨＯ（式中、Ｒは１価の炭化水素基を表し、ヘテロ原子を含むこともできる。）で表される化合物である。また、ケトン化合物は、一般式、（R_1）（R_2）Ｃ＝Ｏ（式中、R_1及びR_2はそれぞれ独立に炭化水素基を表し、R_1及びR_2は互いに結合して環を形成した基であってもよく、R_1及びR_2はヘテロ原子を含むこともできる。）で表される化合物である。（ａ２）成分は、アルデヒド化合物が好ましい。

[0022] （ａ２）成分のうち、アルデヒド化合物は、炭素数１以上であり、そして、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは炭素数７以下、より好ましくは３以下である。アルデヒド化合物としては、特に限定されないが、具体的には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ピバリンアルデヒド、カプロンアルデヒド、ヘプトアルデヒド、カプリルアルデヒド、ペラルゴンアルデヒド、カプリンアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、ラウリンアルデヒド、トリデシルアルデヒド、ミリスチンアルデヒド、ペンタデシルアルデヒド、パルミチンアルデヒド、マルガリンアルデヒド、ステアリンアルデヒド、グリオキサール、スクシンジアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、プロピオールアルデヒド、ベンズアルデヒド、ｏ－トルアルデヒド、ｍ－トルアルデヒド、ｐ－トルアルデヒド、サリチルアルデヒド、シンナムアルデヒド、α－ナフトアルデヒド、β－ナフトアルデヒド、フルフラール等が挙げられる。水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、ホルムアルデヒドが好ましい。なお、トリオキサンやパラホルムアルデヒドのように、分解してアルデヒド化合物が生成する化合物を（ａ）成分の原料として用いて反応させることもできる。

[0023] （ａ２）成分のうち、ケトン化合物は、炭素数３以上であり、そして、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは炭素数９以下、より好ましくは５以下である。ケトン化合物としては、具体的には、アセトン、エチルメチルケトン、メチルプロピルケトン、イソプロピルメチルケトン、ブチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、ピナコロン、ジエチルケトン、ブチロン、ジイソプロピルケトン、メチルビニルケトン、メシチルオキシド、メチルヘプテノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェノン、ベンゾフェノン、ジベンジルケトン、２－アセトナフトン、アセトチエノン、２－アセトフロン等が挙げられる。

[0024] （Ａ）成分を得るための（ａ１）成分と（ａ２）成分の組み合わせとして

は、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、（ａ１）成分がグリセリンであり、（ａ２）成分がホルムアルデヒドであることが好ましい。

[0025] （Ａ）成分を得るための反応系として、水分を系外に除去する反応系及び水分を還流下で行う反応系が挙げられる。

[0026] 水分を系外に除去する反応系では、反応性の観点及び水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、（Ａ）成分は、（ａ１）成分と（ａ２）成分とを、（ａ１）／（ａ２）のモル比で、好ましくは０．９／１．０以上、そして好ましくは１．１／１．０以下、より好ましくは１．０／１．０以下の条件で反応させて得られる反応生成物が好ましい。

[0027] また（Ａ）成分を得るための、水分を系外に除去する反応系での反応温度は、反応性の観点及び水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは８０℃以上、より好ましくは９０℃以上、更に好ましくは１００℃で反応させる。反応は常圧で行うことができる。

[0028] また（Ａ）成分を得るための、水分を系外に除去する反応系での反応時間は、反応性の観点及び水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは１時間以上、より好ましくは２時間以上、更に好ましくは４時間以上、そして、好ましくは２４時間以下、より好ましくは１０時間以下、更に好ましくは６時間以下で反応させる。

[0029] 水分を還流下で行う反応系では、反応性の観点及び水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、（Ａ）成分は、（ａ１）成分と（ａ２）成分とを、（ａ１）／（ａ２）のモル比で、好ましくは１．０／１．０以上、そして好ましくは４．０／１．０以下、より好ましくは２．０／１．０以下の条件で反応させて得られる反応生成物が好ましい。

[0030] また（Ａ）成分を得るための、水分を還流下で行う反応系での反応温度は、反応性の観点及び水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは８０℃以下、より好ましくは５０℃以下、更に好ましくは２０℃以下の条件で反応させる。反応は常圧で行うことができる。

[0031] また（Ａ）成分を得るための、水分を還流下で行う反応系での反応時間は

、反応性の観点及び水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは１時間以上、より好ましくは２時間以上、更に好ましくは４時間以上、そして、好ましくは２４時間以下、より好ましくは１０時間以下、更に好ましくは６時間以下で反応させる。

[0032] また、（Ａ）成分は、反応性の観点及び水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、触媒の存在下で（ａ１）成分と（ａ２）成分とを反応させて得られる反応生成物が好ましい。触媒として、酸触媒及びアルカリ触媒が挙げられる。酸触媒としては、無機酸、有機酸、固体酸などが挙げられる。無機酸の例としては、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウ酸、フッ化水素酸などが挙げられる。有機酸の例としてはギ酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロスルホン酸などが挙げられる。アルカリ触媒としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属炭酸水素塩などが挙げられる。触媒は、（ａ２）成分に対して、触媒／（ａ２）成分のモル比で、好ましくは０．００１／１以上、より好ましくは０．００２／１以上、更に好ましくは０．００５／１以上、そして、好ましくは０．１／１以下、より好ましくは０．０５／１以下、更に好ましくは０．０１／１以下用いる。

[0033] （Ａ）成分の反応生成物を得るためには、下記の工程を備えることが好ましい。

（１）（ａ１）成分、（ａ２）成分、および反応触媒を混合して混合物を形成する工程

（２）（１）で得た混合物を反応温度に調整し、その温度を１時間以上保持する工程

（３）（２）の工程後、混合物を冷却する工程

（４）（３）の工程後、又は（３）の工程の途中で、混合物を中和する工程

[0034] また、（ａ２）成分がトリオキサンやパラホルムアルデヒド等の分解してアルデヒド化合物が生成する化合物の場合は、分解を促進する目的で工程（１）と工程（２）の間に、下記工程を備えることが好ましい。なお、工程（１ｂ）は工程（２）を兼ねることができる。

（１ａ）（ａ２）成分が溶解する温度まで昇温する工程

（１ｂ）（ａ２）成分がすべて溶解するまで温度を保持する工程

[0035] （Ａ）成分は、通常、液体の反応生成物として得られる。本発明では、（Ａ）成分をそのまま水硬性粉体用強度向上剤として使用することもできる。従って、本発明は、（Ａ）成分からなる水硬性粉体用強度向上剤を提供する。（Ａ）成分からなる水硬性粉体用強度向上剤を、他の成分、例えば、水や後述の（Ｂ）成分、（Ｃ）成分と混合して水硬性粉体用強度向上剤組成物として用いることができる。具体的には、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物及び（Ａ）成分と（Ｂ）成分と（Ｃ）成分を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物が挙げられる。

[0036] （Ａ）成分は、固形分の含有量が、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４０質量％以上、そして、好ましくは１００質量％以下である。反応生成物中の固形分量は、（Ａ）成分を得るための反応条件（水分を系外に除去する反応系であるか、水分を還流下で行う反応系であるかなど）により異なる。例えば、水分を系外に除去する反応系で反応させる場合は、（Ａ）成分として、固形分の含有量が、好ましくは８０質量％以上、より更に好ましくは９０質量％以上、より更に好ましくは９５質量％以上の反応生成物を得ることができる。また、水分を還流下で行う反応系で反応させる場合は、（Ａ）として、固形分の含有量が、好ましくは９０質量％以下、更に好ましくは８０質量％以下の反応生成物を得ることができる。

[0037] 反応生成物には、水以外の成分として未反応成分を含む。（Ａ）成分の反応生成物において、水分を系外に除去する反応系では、ガスクロマトグラフ

ィー定量分析における未反応の（ａ１）成分の含有量は、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、固形分として、反応生成物の固形分中、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下、更に好ましくは１０質量％以下であり、０質量％以上である。

[0038] 水分を還流下で行う反応系では、（Ａ）成分の反応生成物は、未反応の（ａ１）成分の含有量が、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、固形分として、反応生成物の固形分中、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、そして０質量％以上であり、（ａ１）成分及び（ａ２）成分の反応の容易性の観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２０質量％以上、更に好ましくは３０質量％以上である。

[0039] いずれの反応系においても、未反応の（ａ１）成分の含有量は、以下の条件のガスクロマトグラフィー定量分析により測定される。なお、採取した反応液は、内部標準物質として液体状のスクアランと共に精秤後、過剰量のトリメチルシリル化剤にて誘導体化して測定する。

[0040] ［ガスクロマトグラフィー測定条件］

装置：アジレント・テクノロジー（株）製 HP6850

カラム：Frontier Ultra-Alloy-1 (30 m * 0.25 mm id * 0.15 μm filmthickness)

装置条件：

- Injection temp. : 300 ℃
- Detector temp. : 350 ℃
- H_2 flow : 30 mL/min
- Air flow : 300 mL/min
- He flow : 28 mL/min
- Injection volume : 2.0 μL
- Split mode : Split ratio = 50/1
- Total Flow rate : 104 mL/min(He)

温度プログラム

・ Initial temp. : 40℃

・ Initial time : 5 min

・ Increasing rate : 10 ℃/min

・ Final temp. 350℃

[0041] 本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物は、（Ａ）成分、後述の（Ｂ）成分、後述の（Ｃ）成分などの固形分の含有量が、水硬性粉体用強度向上剤組成物を貯蔵及び輸送する観点から、好ましくは８質量％以上、より好ましくは１８質量％以上、更に好ましくは２０質量％以上であり、そして水硬性粉体用強度向上剤組成物の添加操作等の作業性の観点から、好ましくは１００質量％以下、より好ましくは９０質量％以下、更に好ましくは８０質量％以下である。

[0042] また、水硬性粉体用強度向上剤組成物中の固形分中、（Ａ）成分の割合は、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは３質量％以上、より好ましくは８質量％以上、そして水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは１００質量％以下、より好ましくは８０質量％以下、更に好ましくは７５質量％以下である。

[0043] 水硬性粉体用強度向上剤組成物中の固形分中、（Ａ）成分の割合が、好ましくは５５質量％以上、更に好ましくは８０質量％以上である場合は、水硬性粉体用強度向上剤組成物中の固形分の含有量は、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４０質量％以上であり、そして、水硬性粉体用強度向上剤組成物の添加操作等の作業性の観点から、好ましくは１００質量％以下、より好ましくは８０質量％以下、更に好ましくは６０質量％以下である。

[0044] （Ａ）成分を単独で用いる場合の水硬性粉体用強度向上剤組成物における（Ａ）成分の含有量は、水硬性粉体用強度向上剤組成物を貯蔵及び輸送する観点から、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４０質量％以上、そして、水硬性粉体用強度向上剤組成物の添

加操作等の作業性の観点から、好ましくは１００質量％以下、より好ましくは８０質量％以下、更に好ましくは６０質量％以下である。

[0045] （Ａ）成分を単独で用いる場合の水硬性粉体用強度向上剤組成物は、添加操作等の作業性の観点から、水を含有することができる。水の含有量は、添加操作等の作業性の観点から、水硬性粉体用強度向上剤組成物中、好ましくは２０質量％以上、より好ましくは４０質量％以上であり、水硬性粉体用強度向上剤組成物を貯蔵及び輸送する観点から、好ましくは８０質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、更に好ましくは６０質量％以下である。

[0046] 本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物は、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、（Ｂ）成分として、更に、尿素－ホルムアルデヒド縮合物及びヒドロキシメタンスルホン酸塩からなる群から選ばれる１種以上の化合物を含有することができる。尿素－ホルムアルデヒド縮合物としては、テトラヒドロ－４Ｈ－１，３，５－オキサジアジン－４－オン等が挙げられる。また、ヒドロキシメタンスルホン酸塩は、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩が好ましい。（Ａ）成分と（Ｂ）成分は、予め両者を混合して水硬性粉体用強度向上剤組成物を調製し、水硬性粉体に添加して用いることができる。また、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を別々に水硬性粉体に添加して用いることもできる。

[0047] （Ｂ）成分を含有する場合、水硬性粉体用強度向上剤組成物中の固形分中、（Ａ）成分の割合は、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２５質量％以上、更に好ましくは３５質量％以上であり、そして、好ましくは９０質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、更に好ましくは６０質量％以下である。また、（Ｂ）成分を含有する場合、水硬性粉体用強度向上剤組成物中の固形分中、（Ｂ）成分の割合は、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上、更に好ましくは４０質量％以上であり、そして、好ましくは９０質量％以下、より好ましくは７５質量％以下、更に好ましくは６５質量％以下である。

[0048] （Ｂ）成分を含有する場合、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の質量比（固形分換算）は、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、（Ｂ）／（Ａ）で、好ましくは０／１００超、すなわち（Ａ）成分１００質量部に対して（Ｂ）成分が０質量部超、より好ましくは２０／８０以上、更に好ましくは４５／５５以上、より更に好ましくは５０／５０以上であり、そして、好ましくは８０／２０以下、より好ましくは７０／３０以下、更に好ましくは６０／４０以下である。

[0049] （Ａ）成分と（Ｂ）成分を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物における（Ａ）成分の含有量は、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは３質量％以上、より好ましくは５質量％以上、更に好ましくは８質量％以上、そして、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４５質量％以下、より更に好ましくは３０質量％以下、更に好ましくは２０質量％以下である。

[0050] （Ａ）成分と（Ｂ）成分を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物における（Ｂ）成分の含有量は、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上、そして、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４５質量％以下、より更に好ましくは３０質量％以下、更に好ましくは１５質量％以下である。

[0051] （Ａ）成分と（Ｂ）成分を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物における（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計の含有量は、水硬性粉体用強度向上剤組成物を貯蔵及び輸送する観点から、好ましくは８質量％以上、より好ましくは１５量％以上、更に好ましくは１８量％以上、より更に好ましくは２０質量％以上、そして、水硬性粉体用強度向上剤組成物の添加操作等の作業性の観点から、好ましくは１００質量％以下、より好ましくは９０質量％以下、更に好ましくは８０質量％以下、より更に好ましくは６０質量％以下である。

[0052] （Ａ）成分と（Ｂ）成分を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物は、添加操作等の作業性の観点から、水を含有することができる。水の含有量は、

好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２０質量％以上、更に好ましくは４０質量％以上、そして、水硬性粉体用強度向上剤組成物を貯蔵及び輸送する観点から、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは９２質量％以下、更に好ましくは８２質量％以下、より更に好ましくは８０質量％以下である。本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物の形態は、液体組成物であることが好ましい。また、本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物は、後述する消泡剤を含有してもよい。

[0053] 本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物は、水硬性粉体と共存させることで、当該水硬性粉体の硬化体の強度を向上させるものである。通常、水硬性粉体は、これと水とを含む水硬性組成物として用いられる。水硬性粉体としては、セメントが挙げられる。セメントとしては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント、白色セメント、エコセメント（例えばＪＩＳ　Ｒ５２１４等）が挙げられる。セメントには、他の水硬性粉体として、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム、火山灰、珪酸白土等の混合材が含まれてよく、また、非水硬性の石灰石微粉末等が含まれていてよい。混合材としては、高炉スラグ、フライアッシュ、及びシリカフュームから選ばれる１種以上が好ましく、高炉スラグ、及びフライアッシュから選ばれる１種以上がより好ましい。セメントと混合された混合セメント、例えばシリカヒュームセメントや高炉セメント等を用いてもよい。また、混合材をセメントと混合することなく用いることもできる。本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物が使用される水硬性粉体は、単独では硬化性を有しないが、水やアルカリ物質と反応して硬化する性質をもつ物質と組み合わせると、水を介して相互作用により水和物を形成し硬化する物質である混合材を含有することが好適である。すなわち、本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物は、高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカヒュームからなる群から選ばれる１種以上の物質（混合材）を含有する水硬性粉体用として、更に、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、高炉スラグ、フライアッ

シュ及びシリカフュームからなる群から選ばれる１種以上の物質（混合材）を、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上、そして、好ましくは８０質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、更に好ましくは５０質量％以下含有する水硬性粉体用として、好適である。

[0054] 本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物は、水硬性組成物の３日強度を向上及び長期強度低下を抑制する観点から、固形分として、水硬性粉体１００質量部に対して、好ましくは０．０００５質量部以上、好ましくは２．０質量部以下の割合で用いられる。水硬性組成物の３日強度を向上する観点からは、固形分として、水硬性粉体１００質量部に対して、より好ましくは０．００１質量部以上、更に好ましくは０．００３質量部以上、より更に好ましくは０．００８質量部以上、より更に好ましくは０．０１２質量部以上、より更に好ましくは０．０２０質量部以上の割合で用いられる。また、水硬性組成物の３日強度を向上及び長期強度低下を抑制する観点からは、固形分として、水硬性粉体１００質量部に対して、より好ましくは１．０質量部以下、更に好ましくは０．５質量部以下、より更に好ましくは０．３質量部以下、より更に好ましくは０．１質量部以下の割合で用いられる。

[0055] 本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物を水硬性粉体に適用するにあたり、水硬性粉体の製造工程で前記組成物を水硬性化合物に添加することもできる。通常、水硬性粉体は、水硬性化合物を粉砕して製造される。本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物を、水硬性化合物を粉砕する際に添加する場合、本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物は、固形分として、水硬性化合物１００質量部に対して、０．０００５質量部以上、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは０．００１質量部以上、より好ましくは０．００３質量部以上、更に好ましくは０．００８質量部以上、より更に好ましくは０．０１２質量部以上、より更に好ましくは０．０２０質量部以上、そして、好ましくは１．０質量部以下、より好ましくは０．５質量部以下、更に好ましくは０．３質量部以下、より更に好ましくは０．１質量部以下添加する。例えば、本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物の存在下で、水硬

性化合物を粉砕する工程を有する、水硬性粉体の製造方法であって、本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物を、固形分として、水硬性化合物１００質量部に対して、０．０００５質量部以上、好ましくは０．００１質量部以上、より好ましくは０．００３質量部以上、更に好ましくは０．００８質量部以上、より更に好ましくは０．０１２質量部以上、より更に好ましくは０．０２０質量部以上、そして、好ましくは１．０質量部以下、より好ましくは０．５質量部以下、更に好ましくは０．３質量部以下、より更に好ましくは０．１質量部以下の割合で存在させる水硬性粉体の製造方法が提供される。この場合、水硬性化合物の粉砕性の観点から、グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール及びトリエタノールアミンからなる群から選ばれる１種以上の化合物〔以下、（Ｃ）成分という〕の存在下に水硬性化合物を粉砕することができる。（Ｃ）成分は、グリセリンのエチレンオキサイド付加物が好ましい。グリセリンのエチレンオキサイド付加物では、エチレンオキサイドの平均付加モル数は０．５以上、３以下が好ましい。

[0056] 本発明により、本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物と、（Ｃ）成分とを含有する、水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物が提供される。（Ｃ）成分を併用する場合、粉砕用添加剤組成物では、水硬性粉体用強度向上剤組成物は（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを含有することが好ましい。そして、本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物中の（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計と（Ｃ）成分との質量比（固形分換算）は、〔（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計〕／（Ｃ）成分で、水硬性化合物の粉砕性を向上する観点と水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは１０／９０以上、より好ましくは２０／８０以上、更に好ましくは４０／６０以上であり、そして好ましくは９０／１０以下、より好ましくは８０／２０以下、更に好ましくは６０／４０以下である。粉砕用添加剤組成物は、水溶液等の水を含有する組成物として用いても良い。その場合の水硬性粉体用強度向上剤組成物と（Ｃ）成分の合計の濃度は、低粘性の液状混合物として混合物の取扱い性を向上する観点から、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、そして、好ましくは９９質量％以下、より好ましくは８０質量％以下である。

[0057] 本発明の水硬性組成物硬化体の強度向上方法では、水硬性粉体用強度向上剤組成物を水硬性組成物に添加する。添加する時期としては、水硬性組成物の調製時、水硬性粉体の製造の水硬性化合物の粉砕時及び粉砕後が挙げられる。

[0058] 本発明の水硬性粉体の製造方法では水硬性化合物を粉砕し水硬性粉体を得る。水硬性化合物とは、水と反応して硬化する性質をもつ物質、及び単一物質では硬化性を有しないが２種以上を組み合わせると水を介して相互作用により水和物を形成し硬化する化合物をいう。一般に、水硬性化合物はアルカリ土類金属の酸化物とSiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2、P_2O_5、ＺｎＯなどの酸化物が常温又は水熱条件下で水和物を形成する。水硬性化合物の成分は、例えば、セメントでは、成分として３ＣａＯ・SiO_2（C_3S：エーライト）、２ＣａＯ・SiO_2（C_2S：ビーライト）、３ＣａＯ・Al_2O_3（C_3A：カルシウムアルミネート）、４ＣａＯ・Al_2O_3・Fe_2O_3（C_4AF：カルシウムアルミノフェライト）を含んでいる。また、セメントと共に用いられる混合材として、高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカフュームから選ばれる１種以上の物質が挙げられる。水硬性化合物としては、例えば、セメントに含有される鉱物（C_3S、C_2S、C_3A、C_4AF）、スラグ、フライアッシュ、石灰石、鉄さい、石膏、アルミナ、焼却灰、生石灰、消石灰等が挙げられ、水硬性粉体の原料として用いることができる。水硬性化合物は、高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカフュームからなる群から選ばれる１種以上の物質（混合材）を含有するものが好ましく、更に、高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカフュームからなる群から選ばれる１種以上の物質（混合材）を、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上、そして、好ましくは８０質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、更に好ましくは５０質量％以下含有する。

[0059] 水硬性粉体としてポルトランドセメントを得る場合、例えば、ポルトランドセメントは、石灰石、粘土、鉄さい等の原料を焼成して得られた水硬性化合物であるクリンカー（セメントクリンカーとも言い、石膏が入っている場合もある。）を、好ましくは前記混合材と共に、予備粉砕し、適量の石膏を加え、仕上粉砕して、ブレーン値２５００ｃｍ^2／ｇ以上の比表面積を有する粉体として製造される。本発明に係る水硬性粉体用強度向上剤組成物とは、前記水硬性化合物、好ましくはクリンカー粉砕の際の添加剤として、好適には仕上粉砕での添加剤として用いられる。水硬性粉体用強度向上剤組成物は、粉砕に用いられる原料の水硬性化合物１００質量部に対して、水硬性粉体用強度向上剤組成物の固形分で、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは０．０００５質量部以上、より好ましくは０．００５質量部以上、更に好ましくは０．０１質量部以上、そして、好ましくは１．０質量部以下、より好ましくは０．５質量部以下、更に好ましくは０．１質量部以下、より更に好ましくは０．０５質量部以下の存在量となるように用いる。さらに水硬性化合物の粉砕性向上と水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、水硬性粉体用強度向上剤組成物と（Ｃ）成分の混合物を、前記水硬性化合物、好ましくはクリンカー粉砕の際の添加剤として、好適には仕上粉砕での添加剤として用いることができる。またこの量は、水硬性化合物を粉砕する工程で存在させる水硬性粉体用強度向上剤組成物の固形分量に基づくものであり、具体的には、水硬性化合物の粉砕が終了するまで、更には、目標とするブレーン値に到達するまでに存在させる水硬性粉体用強度向上剤組成物の固形分量に基づくものである。

[0060] 本発明の水硬性粉体の製造方法では、原料、用途等により、適当な粒径の粉体が得られるよう、粉砕の条件を調整すればよい。一般に、比表面積、ブレーン値が、好ましくは２５００ｃｍ^2／ｇ以上、より好ましくは３０００ｃｍ^2／ｇ以上、そして、好ましくは５０００ｃｍ^2／ｇ以下、より好ましくは４０００ｃｍ^2／ｇ以下の粉体となるまで、水硬性化合物、例えばクリンカーの粉砕を行うことが好ましい。目的のブレーン値は、例えば粉砕時間を調整す

ることにより得ることができる。粉砕時間を長くするとブレーン値が大きくなり、短くするとブレーン値が小さくなる傾向がある。

[0061] 本発明において、水硬性化合物の粉砕に使用される粉砕装置は、特に限定されないが、例えばセメントなどの粉砕で汎用されているボールミルを挙げることができる。該装置の粉砕媒体（粉砕ボール）の材質は、被粉砕物（例えばセメントクリンカーの場合、カルシウムアルミネート）と同等又はそれ以上の硬度を有するものが望ましく、一般に入用可能な市販品では、例えば鋼、ステンレス、アルミナ、ジルコニア、チタニア、タングステンカーバイド等を挙げることができる。

[0062] 水硬性組成物中の空気量の増大による強度低下を抑制する観点から、更に消泡剤を併用することができる。また、消泡剤を、水硬性化合物の粉砕時に存在させることで、得られる水硬性粉体の表面に消泡剤を均一に分布させ、前記抑制効果をより効果的に発現させることもできる。すなわち、水硬性粉体用強度向上剤組成物及び消泡剤との存在下で、水硬性化合物を粉砕する工程を有する、水硬性粉体の製造方法により、空気量の増大による水硬性組成物の圧縮強度低下を抑制できる。

[0063] 消泡剤としては、シリコーン系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤及びエーテル系消泡剤が好ましく、シリコーン系消泡剤ではジメチルポリシロキサンがより好ましく、脂肪酸エステル系消泡剤ではポリアルキレングリコール脂肪酸エステルがより好ましく、エーテル系消泡剤ではポリアルキレングリコールエーテルがより好ましい。

[0064] 本発明の製造方法により得られた水硬性粉体を用いた水硬性組成物は硬化時の圧縮強度が向上されたものとなる。水硬性粉体としては、ポルトランドセメント、アルミナセメント、高炉スラグ、フライアッシュ、石灰石、石膏等が挙げられ、ポルトランドセメントが好ましい。前記混合材を含有する水硬性粉体が好ましい。

[0065] 本発明の製造方法により得られた水硬性粉体は、コンクリート構造物やコンクリート製品の材料として用いることができる。本発明の製造方法により

得られた水硬性粉体を用いたコンクリートは、接水から３日後の圧縮強度が向上する。例えば、本発明の製造方法により得られた水硬性粉体に、接水後の初期材齢強度が低い水硬性粉体（高炉スラグ、フライアッシュ、石灰石等）を配合・置換しても、本発明未実施の水硬性粉体を用いた場合と比較して、同等以上の、接水から３日後の圧縮強度を得ることが出来る、等の利点を有する。

[0066] 本発明により、本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有し、前記水硬性粉体用強度向上剤組成物の含有量が、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、固形分として、水硬性粉体１００質量部に対して、０．０００５質量部以上、２．０質量部以下である、水硬性組成物が提供される。

[0067] 本発明の水硬性組成物では、水硬性粉体用強度向上剤組成物の含有量が、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、固形分として、水硬性粉体１００質量部に対して、０．０００５質量部以上であり、好ましくは０．００５質量部以上、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは０．００１質量部以上、より好ましくは０．００３質量部以上、更に好ましくは０．００８質量部以上、より更に好ましくは０．０１２質量部以上、より更に好ましくは０．０２０質量部以上であり、そして、２．０質量部以下であり、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは１．０質量部以下、より好ましくは０．５質量部以下、更に好ましくは０．３質量部以下、より更に好ましくは０．１質量部以下である。

[0068] 水硬性粉体は前述のものが使用できる。水硬性粉体は、高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカフュームからなる群から選ばれる１種以上の物質（混合材）を含有するものが好ましく、更に、高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカフュームからなる群から選ばれる１種以上の物質（混合材）を、水硬性組成物の３日強度を向上する観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上、そして、好ましくは８０質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、更に好ましくは５０質量％以下含有する水硬性粉体

が好ましい。本発明の水硬性組成物中の水硬性粉体の含有量は、水硬性組成物の分離抵抗性と硬化後の強度の観点から、水硬性組成物の体積あたり３００ｋｇ／m³以上が好ましく、３５０ｋｇ／m³以上がより好ましく、そして、水硬性組成物の水和熱によるひび割れを抑制する観点から、４５０ｋｇ／m³以下が好ましく、４３０ｋｇ／m³以下がより好ましい。

[0069] 骨材としては、細骨材及び粗骨材から選ばれる骨材が挙げられる。細骨材として、ＪＩＳ　Ａ０２０３－２３０２で規定されるものが挙げられる。細骨材としては、川砂、陸砂、山砂、海砂、石灰砂、珪砂及びこれらの砕砂、高炉スラグ細骨材、フェロニッケルスラグ細骨材、軽量細骨材（人工及び天然）及び再生細骨材等が挙げられる。また、粗骨材として、ＪＩＳ　Ａ０２０３－２３０３で規定されるものが挙げられる。例えば粗骨材としては、川砂利、陸砂利、山砂利、海砂利、石灰砂利、これらの砕石、高炉スラグ粗骨材、フェロニッケルスラグ粗骨材、軽量粗骨材（人工及び天然）及び再生粗骨材等が挙げられる。細骨材、粗骨材は種類の違うものを混合して使用しても良く、単一の種類のものを使用しても良い。

[0070] 本発明の水硬性組成物中の骨材の含有量は、水硬性組成物の分離抵抗性と作業性の観点から、水硬性組成物の体積あたり１７００ｋｇ／m³以上が好ましく、１７２０ｋｇ／m³以上がより好ましく、そして、１８００ｋｇ／m³以下が好ましく、１７６０ｋｇ／m³以下がより好ましい。

[0071] 本発明の水硬性組成物中の骨材（ａ）中の細骨材（ｓ）の容積比〔ｓ／ａ×１００（％）〕は、水硬性組成物の分離抵抗性と作業性の観点から、４５％以上が好ましく、４７％以上がより好ましく、そして、５５％以下が好ましく、５３％以下がより好ましい。

[0072] 本発明の水硬性組成物の水（Ｗ）と水硬性粉体（Ｃ）の質量比〔Ｗ／Ｃ×１００（％）〕は、水硬性組成物の流動性の観点から、３５％以上が好ましく、３８％以上がより好ましく、そして、水硬性組成物の硬化後の強度の観点から、５５％以下が好ましく、５２％以下がより好ましい。

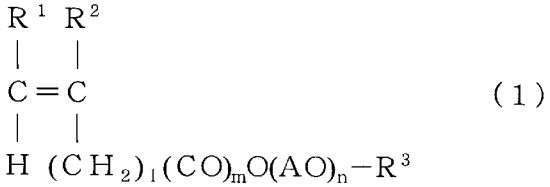
[0073] 本発明の水硬性組成物は、流動性を上げる観点から、分散剤を含有するこ

とができる。分散剤としては、リン酸エステル系重合体、ポリカルボン酸系共重合体、スルホン酸系共重合体、ナフタレン系重合体、メラミン系重合体、フェノール系重合体、リグニン系重合体等の分散剤が挙げられる。分散剤は他の成分を配合した混和剤であっても良い。

[0074] 分散剤としては、水硬性組成物の硬化遅延を抑制する観点から、ポリカルボン酸系共重合体及びナフタレン系重合体から選ばれる分散剤が好ましく、ポリカルボン酸系共重合体がより好ましい。ポリカルボン酸系共重合体としては、ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステルと（メタ）アクリル酸等のカルボン酸との共重合体（例えば特開平８－１２３９７号公報に記載の化合物等）、ポリアルキレングリコールを有する不飽和アルコールと（メタ）アクリル酸等のカルボン酸との共重合体、ポリアルキレングリコールを有する不飽和アルコールとマレイン酸等のジカルボン酸との共重合体等を用いることができる。ここで、（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれるカルボン酸の意味である。

[0075] ポリカルボン酸系共重合体としては、下記の一般式（１）で表される単量体（１）と下記の一般式（２）で表される単量体（２）とを重合して得られる共重合体〔以下、ポリカルボン酸系共重合体（Ｉ）という〕を用いることができる。

[0076]



（１）

[0077] 〔式中、

R^1、R^2：水素原子、又はメチル基

ｌ：０以上２以下の数

ｍ：０又は１の数

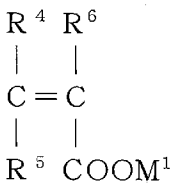
ＡＯ：炭素数２以上４以下のアルキレンオキシ基

ｎ：ＡＯの平均付加モル数であり、５以上１５０以下の数、

R^3：水素原子、又は炭素数１以上４以下のアルキル基

を表す。〕

[0078] [化2]



（２）

[0079] 〔式中、

R^4、R^5、R^6：水素原子、メチル基、又は$(CH_2)_{m1}COOM^2$

M^1、M^2：水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属（１／２原子）、アンモニウム、アルキルアンモニウム、又は置換アルキルアンモニウム

ｍ１：０以上２以下の数

を表す。なお、$(CH_2)_{m1}COOM^2$は$COOM^1$と無水物を形成していてもよい。〕

[0080] 一般式（１）中、ＡＯは、水硬性組成物の流動性の観点から、好ましくは炭素数２又は３、より好ましくは炭素数２のアルキレンオキシ基（エチレンオキシ基）である。

[0081] ｎは、水硬性組成物の硬化遅延を抑制する観点から、好ましくは９以上、更に２０以上、より更に５０以上、より更に７０以上の数である。ｎは、水硬性組成物の初期流動性の観点から、好ましくは１５０以下、更に１３０以下の数である。

[0082] ｍが０の場合は、ｌは好ましくは１又は２である。ｍが１の場合は、ｌは好ましくは０である。共重合体の重合時の重合性の観点から、ｍは１が好ましい。ｍが０の場合は、単量体の製造の容易性の観点からR^3は水素原子が好ましい。ｍが１の場合は、単量体の製造の容易性の観点からR^3は炭素数１以上４以下のアルキル基が好ましく、さらに水溶性の観点からメチル基がより好ましい。

[0083] 単量体（１）として、例えば、ポリアルキレングリコールと（メタ）アク

リル酸とのエステル及びアルケニルアルコールにアルキレンオキシドが付加したエーテル等を用いることができる。単量体（１）は、共重合体の重合時の重合性の観点から、ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステルが好ましい。

[0084] ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステルとして、片末端封鎖されたアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル等を用いることができる。具体的には、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート及びエトキシポリエチレングリコールメタクリレート等の１種以上を用いることができる。

[0085] また、アルケニルアルコールにアルキレンオキシドが付加したエーテルとして、アリルアルコールのエチレンオキサイド付加物等を用いることができる。具体的には、メタリルアルコールのエチレンオキサイド付加物及び３－メチル－３－ブテン－１－オールのエチレンオキサイド付加物等を用いることができる。

[0086] 単量体（２）としては、アクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、マレイン酸又はその塩、無水マレイン酸等から選ばれる１種以上を用いることができる。単量体（２）は、単量体（１）のｍが１の場合は、共重合体の重合時の重合性の観点から、メタクリル酸又はその塩が好ましく、単量体（１）のｍが０の場合は、共重合体の重合時の重合性の観点から、マレイン酸又はその塩、無水マレイン酸が好ましい。

[0087] ポリカルボン酸系共重合体（Ｉ）において、単量体（１）と単量体（２）のモル比は、水硬性組成物の初期流動性の向上の観点から、単量体（１）／単量体（２）が、好ましくは３／９７以上、より好ましくは５／９５以上、更に好ましくは１０／９０以上、そして、好ましくは７０／３０以下、より好ましくは５０／５０以下、更に好ましくは３０／７０以下である。

[0088] また、ポリカルボン酸系共重合体（Ｉ）が含む全単量体中、単量体（１）と単量体（２）の合計の割合は、水硬性組成物の初期流動性の向上の観点か

ら、好ましくは５０モル％以上、より好ましくは８０モル％以上、そして、好ましくは１００モル％以下であり、更に好ましくは１００モル％である。なお、単量体（１）、単量体（２）以外の構成単量体として、不飽和カルボン酸のアルキルエステル等から選ばれる１種以上を用いることができる。

[0089] また、ポリカルボン酸系共重合体（Ｉ）の重量平均分子量は、水硬性組成物の初期流動性の向上の観点から、１００００以上が好ましく、３５０００以上がより好ましく、５００００以上が更に好ましい。ポリカルボン酸系共重合体（Ｉ）の重量平均分子量は、水硬性組成物の粘性低減の観点から、１０００００以下が好ましく、８００００以下がより好ましく、７００００以下が更に好ましい。この重量平均分子量は、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法で測定されたものである。

［ＧＰＣ条件］

装置：高速ＧＰＣ装置　ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ（東ソー（株）製）

カラム：G4000PWXL＋G2500PWXL（東ソー（株）製）

溶離液：0.2Mリン酸バッファー／CH_3CN＝9／1

流量：1.0mL/min

カラム温度：４０℃

検出：示差屈折検出器（ＲＩ）

サンプルサイズ：0.5mg/mL

標準物質：ポリエチレングリコール換算

[0090] 分散剤の含有量は、水硬性組成物の流動性の向上と水硬性組成物の硬化遅延を抑制する観点から、水硬性粉体１００質量部に対して、０．００５質量部以上が好ましく、０．０５質量部以上がより好ましく、０．１質量部以上が更に好ましく、そして、２．５質量部以下が好ましく、１．０質量部以下がより好ましく、０．５質量部以下が更に好ましい。

[0091] 本発明の水硬性組成物は、更にその他の成分を含有することもできる。例えば、ＡＥ剤、遅延剤、起泡剤、増粘剤、発泡剤、防水剤、流動化剤等が挙げられる。

[0092] 本発明の水硬性組成物は、コンクリート、モルタルであってよい。本発明の水硬性組成物は、セルフレベリング用、耐火物用、プラスター用、軽量又は重量コンクリート用、ＡＥ用、補修用、プレパックド用、トレーミー用、地盤改良用、グラウト用、寒中用等の何れの分野においても有用である。加熱養生のエネルギーを削減しても水硬性組成物調製後２４時間程度で強度を発現し、早期に型枠から脱型が可能になる観点から、コンクリート振動製品や遠心成形品等のコンクリート製品に用いることが好ましい。

[0093] 本発明により、本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物を含有する水硬性組成物、好ましくは本発明の水硬性組成物を調製する工程、調製された前記水硬性組成物を型枠に充填、養生、硬化させる工程、及び、硬化した前記水硬性組成物を脱型する工程、を有する硬化体の製造方法が提供される。水硬性組成物の調製により得られたものが本発明の水硬性組成物であることが好ましい。

[0094] 水硬性組成物を調製する工程では、水硬性組成物の調製を、本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物と、セメント等の水硬性粉体と、骨材と、水とを混合して行う。また、これらと、分散剤とを混合して行うことができる。本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物とセメント等の水硬性粉体とを円滑に混合する観点から、本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物と水、又は本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物と水と分散剤とを予め混合し、セメントと混合することが好ましい。本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物は、水を含有する組成物として用いることができる。水硬性粉体と水（好ましくは本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物と水の混合物、又は本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物と分散剤と水の混合物）との混合は、モルタルミキサー、強制二軸ミキサー等のミキサーを用いて行うことができる。また、好ましくは１分間以上、より好ましくは２分間以上、そして、好ましくは５分間以下、より好ましくは３分間以下混合する。水硬性組成物の調製にあたっては、水硬性組成物で説明した材料や薬剤及びそれらの量を用いることができる。

[0095] 水硬性組成物を型枠に充填し養生し硬化させる工程では、得られた水硬性組成物を型枠に充填し養生する。型枠として、建築物の型枠、コンクリート製品用の型枠等が挙げられる。型枠への充填方法として、ミキサーから直接投入する方法、水硬性組成物をポンプで圧送して型枠に導入する方法等が挙げられる。

[0096] 水硬性組成物の硬化体の製造は、水硬性組成物の養生の際、硬化を促進するために加熱養生し、硬化を促進させても良い。ここで、加熱養生は、４０℃以上８０℃以下の温度で水硬性組成物を保持して硬化を促進することができる。

[0097] コンクリート製品である型枠を用いる水硬性組成物の硬化体としては、土木用製品では、護岸用の各種ブロック製品、ボックスカルバート製品、トンネル工事等に使用されるセグメント製品、橋脚の桁製品等が挙げられ、建築用製品では、カーテンウォール製品、柱、梁、床板に使用される建築部材製品等が挙げられる。

[0098] 本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物の水硬性組成物の硬化体の強度向上のための使用では、硬化体の強度向上の目的で水硬性粉体用強度向上剤組成物を水硬性組成物に含有させる。含有させる方法としては、水硬性組成物の調製時に水硬性粉体用強度向上剤組成物を添加する方法、水硬性粉体の製造での水硬性化合物に添加する方法、水硬性粉体に予め添加する方法等が挙げられる。

[0099] 本明細書において、水硬性粉体用強度向上剤組成物及び水硬性組成物の項で説明した事項は、本発明の水硬性組成物硬化体の強度向上方法、本発明の水硬性粉体の製造方法、本発明の水硬性組成物、本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物及び本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物の水硬性組成物の硬化体の強度向上のための使用にも適用することができる。その場合、水硬性組成物の項における本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物、分散剤の「含有量」は「配合量」ないし「添加量」と読み替えることができる。

[0100] 本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物の態様を以下に示す。

＜１＞　（ａ１）２価以上、５価以下の多価アルコールから選ばれる１種以上の化合物〔以下、（ａ１）成分という〕と、（ａ２）アルデヒド化合物またはケトン化合物〔以下、（ａ２）成分という〕とを反応させて得られる反応生成物〔以下、（Ａ）成分という〕を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0101] ＜２＞　更に、尿素－ホルムアルデヒド縮合物及びヒドロキシメタンスルホン酸塩からなる群から選ばれる１種以上の化合物〔以下、（Ｂ）成分という〕を含有する前記＜１＞の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0102] ＜３＞　高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカフュームからなる群から選ばれる１種以上の物質を１０質量％以上、好ましくは３０質量％以上、そして、８０質量％以下、好ましくは７０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下含有する水硬性粉体用である、前記＜１＞又は＜２＞の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0103] ＜４＞　（ａ１）成分がグリセリンであり、（ａ２）成分がホルムアルデヒドである前記＜１＞～＜３＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0104] ＜５＞　（Ａ）成分と（Ｂ）成分の質量比が、（Ｂ）／（Ａ）で、０／１００超、好ましくは２０／８０以上、より好ましくは４５／５５以上、更に好ましくは５０／５０以上であり、そして、８０／２０以下、好ましくは７０／３０以下、より好ましくは６０／４０以下である前記＜２＞～＜４＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0105] ＜６＞　（Ａ）成分の含有量が、３質量％以上、好ましくは５質量％以上、より好ましくは８質量％以上、そして、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４５質量％以下、より更に好ましくは３０質量％以下、更に好ましくは２０質量％以下である前記＜２＞～＜５＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0106] ＜７＞　（Ｂ）成分の含有量が、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上、そして、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４５質量％以下、より更に好ましくは３０質量％以下、更に好ましくは１５質量％以下である前記＜２＞～＜６＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0107] ＜８＞　（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計の含有量が、好ましくは８質量％以上、より好ましくは１５質量％以上、更に好ましくは１８量％以上、より更に好ましくは２０質量％以上、そして、好ましくは１００質量％以下、より好ましくは９０質量％以下、更に好ましくは８０質量％以下、より更に好ましくは６０質量％以下である前記＜２＞～＜７＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0108] ＜９＞　固形分の含有量が、好ましくは８質量％以上、より好ましくは１８質量％以上、更に好ましくは２０質量％以上、そして好ましくは１００質量％以下、より好ましくは９０質量％以下、更に好ましくは８０質量％以下である前記＜１＞～＜８＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0109] ＜１０＞　水硬性粉体用強度向上剤組成物中の固形分中、（Ａ）成分の割合が、好ましくは３質量％以上、より好ましくは８質量％以上、そして、好ましくは１００質量％以下、より好ましくは８０質量％以下、更に好ましくは７５質量％以下である前記＜１＞～＜９＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0110] ＜１１＞　水硬性粉体用強度向上剤組成物中の固形分中、（Ａ）成分の割合が、好ましくは５５質量％以上、更に好ましくは８０質量％以上であり、

水硬性粉体用強度向上剤組成物中の固形分の含有量が、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４０質量％以上、そして、好ましくは１００質量％以下、より好ましくは８０質量％以下、更に好ましくは６０質量％以下である、前記＜１＞～＜１０＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0111] ＜１２＞　水硬性粉体用強度向上剤組成物中の固形分中、（Ａ）成分の割合が、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２５質量％以上、更に好ましくは３５質量％以上、そして、好ましくは９０質量％以下、より好ましく

は７０質量％以下、更に好ましくは６０質量％以下である前記＜２＞～＜１１＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0112] ＜１３＞　水硬性粉体用強度向上剤組成物中の固形分中、（Ｂ）成分の割合が、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上、更に好ましくは４０質量％以上、そして、好ましくは９０質量％以下、より好ましくは７５質量％以下、更に好ましくは６５質量％以下である前記＜２＞～＜１２＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0113] ＜１３＞　水硬性粉体用強度向上剤組成物中の固形分中、（Ｂ）成分の割合が、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上、更に好ましくは４０質量％以上、そして、好ましくは９０質量％以下、より好ましくは７５質量％以下、更に好ましくは６５質量％以下である前記＜２＞～＜１２＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0114] ＜１４＞　（ａ１）成分と（ａ２）成分から（Ａ）成分を得るための反応系が水分を系外に除去する反応系であり、反応温度が８０℃以上である、前記＜１＞～＜１３＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0115] ＜１５＞　（ａ１）成分と（ａ２）成分から（Ａ）成分を得るための反応系が水分を還流下で行う反応系であり、反応温度が８０℃以下である、前記＜１＞～＜１３＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[0116] ＜１６＞　水硬性化合物を粉砕する際に、前記＜１＞～＜１５＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物を、固形分として、水硬性化合物１００質量部に対して、０．０００５質量部以上、１．０質量部以下添加する、水硬性粉体の製造方法。

[0117] ＜１７＞　前記水硬性粉体用強度向上剤組成物を、固形分として、水硬性化合物１００質量部に対して、好ましくは０．００１質量部以上、より好ましくは０．００３質量部以上、更に好ましくは０．００８質量部以上、より更に好ましくは０．０１２質量部以上、より更に好ましくは０．０２０質量部以上、そして、好ましくは０．５質量部以下、より好ましくは０．３質量部以下、更に好ましくは０．１質量部以下添加する、前記＜１６＞の水硬性粉

体の製造方法。

[0118] ＜１８＞　グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール及びトリエタノールアミンからなる群から選ばれる１種以上の化合物〔以下、（Ｃ）成分という〕の存在下に水硬性化合物を粉砕する前記＜１６＞又は＜１７＞の水硬性粉体の製造方法。

[0119] ＜１９＞　（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計と（Ｃ）成分との質量比（固形分換算）が、〔（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計〕／（Ｃ）成分で、１０／９０以上、好ましくは２０／８０以上、より好ましくは４０／６０以上であり、そして９０／１０以下、好ましくは８０／２０以下、より好ましくは６０／４０以下である前記＜１８＞の水硬性粉体の製造方法。

[0120] ＜２０＞　グリセリンのエチレンオキサイド付加物が、エチレンオキサイドの平均付加モル数は０．５以上、３以下である前記＜１８＞又は＜１９＞の水硬性粉体の製造方法。

[0121] ＜２１＞　前記＜１＞～＜１５＞の何れかの水硬性粉体用強度向上剤組成物と、グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール及びトリエタノールアミンからなる群から選ばれる１種以上の化合物とを含有する、水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物。

[0122] ＜２２＞　前記＜１＞～＜１５＞の何れかの水硬性粉体用強度向上剤組成物と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有し、前記水硬性粉体用強度向上剤組成物の含有量が、固形分として、水硬性粉体１００質量部に対して、０．０００５質量部以上、２．０質量部以下である水硬性組成物。

[0123] ＜２３＞　水硬性粉体が、高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカフュームからなる群から選ばれる１種以上の物質を１０質量％以上、好ましくは３０質量％以上、そして、８０質量％以下、好ましくは７０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下と、セメントとを含有する水硬性粉体である前記＜２２＞の水硬性組成物。

[0124] ＜２４＞　前記水硬性粉体用強度向上剤組成物を、固形分として、水硬性粉体１００質量部に対して、０．００１質量部以上、好ましくは０．００３質

量部以上、より好ましくは０．００８質量部以上、更に好ましくは０．０１２質量部以上、より更に好ましくは０．０２０質量部以上、そして、１．０質量部以下、好ましくは０．５質量部以下、より好ましくは０．３質量部以下、更に好ましくは０．１質量部以下含有する前記＜２２＞又は＜２３＞の水硬性組成物。

[0125] ＜２５＞　前記＜１＞～＜１５＞の何れか記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物を水硬性組成物に添加する硬化体の強度向上方法。

実施例

次の実施例は本発明の実施について述べる。実施例は本発明の例示について述べるものであり、本発明を限定するためではない。

[0126] （１）強度向上剤組成物

下記製造例Ａ１～Ａ１０により得られた反応生成物を、単独又は、尿素－ホルムアルデヒド縮合物及びヒドロキシメタンスルホン酸塩から選ばれる成分〔（Ｂ）成分〕、並びにグリセリンＥＯ１モル付加物〔（Ｃ）成分〕と混合し、本発明の強度向上剤組成物（一部の実施例では「添加剤」と表記した）として用いた。強度向上剤組成物はいずれも液体の形態であった。反応生成物を単独で用いる場合は、特に記載がない限り、反応生成物をそのまま使用した。尿素－ホルムアルデヒド縮合物及びヒドロキシメタンスルホン酸塩から選ばれる成分〔（Ｂ）成分〕を混合した場合は、反応生成物〔（Ａ）成分〕及び（Ｃ）成分（一部の実施例）を、そのまま（Ｂ）成分と混合し強度向上剤組成物とした。また、比較例で（Ｂ）成分を単独で用いる場合は、（Ｂ）成分をそのまま強度向上剤組成物とした。実施例、比較例の組成物中の固形分は、（Ａ）成分（未反応物等を含む）、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分から選ばれる成分であった。

[0127] ＜製造例＞

製造例Ａ１

攪拌機付きガラス製反応容器（２００ｍｌフラスコ）にグリセリン７６．７４ｇ、硫酸０．４１ｇ、パラホルムアルデヒド２５ｇを仕込み、撹拌しな

がら１００℃まで昇温した。昇温後、水分を系外に除去しながら、同温度で４時間攪拌した。その後、加熱をやめて自然冷却にて５０℃以下に冷却し４８質量％水酸化ナトリウム水溶液でｐＨ６に中和し、反応生成物Ａ１を得た。ガスクロマトグラフィー定量分析における未反応（ａ１）成分は、固形分中６．８質量％であった。また、反応生成物Ａ１の固形分は９９質量％であった。なお、固形分は水以外の成分のことであり、カールフィッシャー法により水の量を測定し、その量から固形分を求めた。

[0128] 製造例Ａ２

攪拌機付きガラス製反応容器（２００ｍｌフラスコ）にグリセリン７６．７４ｇ、硫酸０．４１ｇ、ホルムアルデヒド水溶液（３７質量％）６７．５７ｇを仕込み、撹拌しながら１００℃まで昇温した。昇温後、水分を系外に除去しながら、同温度で４時間攪拌した。その後、加熱をやめて自然冷却にて５０℃以下に冷却し４８質量％水酸化ナトリウム水溶液でｐＨ６に中和し、反応生成物Ａ２を得た。ガスクロマトグラフィー定量分析における未反応（ａ１）成分は、固形分中９．８質量％であった。また、反応生成物Ａ２の固形分は９９質量％であった。

[0129] 製造例Ａ３

攪拌機および還流管付きガラス製反応容器（２００ｍｌフラスコ）にグリセリン７６．７４ｇ、硫酸０．４１ｇ、ホルムアルデヒド水溶液（３７質量％）６７．５７ｇを仕込み、撹拌しながら８０℃まで昇温した。昇温後、水分を還流しながら、同温度で４時間攪拌した。その後、加熱をやめて自然冷却にて５０℃以下に冷却し４８質量％水酸化ナトリウム水溶液でｐＨ６に中和し、反応生成物Ａ３を得た。ガスクロマトグラフィー定量分析における未反応（ａ１）成分は、固形分中２１質量％であった。また、反応生成物Ａ３の固形分は６９質量％であった。

[0130] 製造例Ａ４

攪拌機および還流管付きガラス製反応容器（２００ｍｌフラスコ）にグリセリン７６．７４ｇ、硫酸０．４１ｇ、ホルムアルデヒド水溶液（３７質量

％）６７．５７ｇを仕込み、撹拌しながら５０℃まで昇温した。昇温後、水分を還流しながら、同温度で４時間撹拌した。その後、加熱をやめて４８質量％水酸化ナトリウム水溶液でｐＨ６に中和し、反応生成物Ａ４を得た。ガスクロマトグラフィー定量分析における未反応（ａ１）成分は、固形分中３０質量％であった。また、反応生成物Ａ４の固形分は７２質量％であった。

[0131] 製造例Ａ５

撹拌機および還流管付きガラス製反応容器（２００ｍｌフラスコ）にグリセリン７６．７４ｇ、硫酸０．４１ｇ、ホルムアルデヒド水溶液（３７質量％）６７．５７ｇを仕込み、水分を還流しながら、２０℃で４時間撹拌した。その後、４８質量％水酸化ナトリウム水溶液でｐＨ６に中和し、反応生成物Ａ５を得た。ガスクロマトグラフィー定量分析における未反応（ａ１）成分は、固形分中３４質量％であった。また、反応生成物Ａ５の固形分は７４質量％であった。

[0132] 製造例Ａ６

撹拌機および還流管付きガラス製反応容器（２００ｍｌフラスコ）にグリセリン７６．７４ｇ、硫酸０．２０４ｇ、ホルムアルデヒド水溶液（３７質量％）３３．７８ｇを仕込み、撹拌しながら８０℃まで昇温した。昇温後、水分を還流しながら、同温度で４時間撹拌した。その後、加熱をやめて自然冷却にて５０℃以下に冷却し４８質量％水酸化ナトリウム水溶液でｐＨ６に中和し、反応生成物Ａ６を得た。ガスクロマトグラフィー定量分析における未反応（ａ１）成分は、固形分中４２質量％であった。また、反応生成物Ａ６の固形分は７８質量％であった。

[0133] 製造例Ａ７

撹拌機および還流管付きガラス製反応容器（２００ｍｌフラスコ）にグリセリン７６．７４ｇ、硫酸０．４１ｇ、ホルムアルデヒド水溶液（３７質量％）３３．７８ｇを仕込み、水分を還流しながら、２０℃で４時間撹拌した。その後、４８質量％水酸化ナトリウム水溶液でｐＨ６に中和し、反応生成物Ａ７を得た。ガスクロマトグラフィー定量分析における未反応（ａ１）成

分は、固形分中５７質量％であった。また、反応生成物Ａ７の固形分は８３質量％であった。

[0134] 製造例Ａ８

攪拌機および還流管付きガラス製反応容器（２００ｍｌフラスコ）にグリセリン７６．７４ｇ、水酸化ナトリウム０．１７ｇ、ホルムアルデヒド水溶液（３７質量％）６７．５７ｇを仕込み、撹拌しながら８０℃まで昇温した。昇温後、水分を還流しながら、同温度で４時間攪拌した。その後、加熱をやめて自然冷却にて５０℃以下に冷却しｐＨ６に硫酸で中和し、反応生成物Ａ８を得た。ガスクロマトグラフィー定量分析における未反応（ａ１）成分は、固形分中３４質量％であった。また、反応生成物Ａ８の固形分は７５質量％であった。

[0135] 製造例Ａ９

攪拌機および還流管付きガラス製反応容器（２００ｍｌフラスコ）にグリセリン７６．７４ｇ、水酸化ナトリウム０．１７ｇ、ホルムアルデヒド水溶液（３７質量％）６７．５７ｇを仕込み、水分を還流しながら、２０℃で４時間攪拌した。その後、ｐＨ６に硫酸で中和し、反応生成物Ａ９を得た。ガスクロマトグラフィー定量分析における未反応（ａ１）成分は、固形分中３６質量％であった。また、反応生成物Ａ９の固形分は７５質量％であった。

[0136] 製造例Ａ１０

攪拌機付きガラス製反応容器（２００ｍｌフラスコ）にグリセリンエチレンオキサイド平均１モル付加物１１３．４６ｇ、硫酸０．４１ｇ、パラホルムアルデヒド２５ｇを仕込み、撹拌しながら１００℃まで昇温した。昇温後、水分を系外に除去しながら、同温度で４時間攪拌した。その後、加熱をやめて自然冷却にて５０℃以下に冷却し４８質量％水酸化ナトリウム水溶液でｐＨ６に中和し、反応生成物Ａ１０を得た。ガスクロマトグラフィー定量分析における未反応（ａ１）成分は、固形分中７．５質量％であった。また、反応生成物Ａ１０の固形分は９８質量％であった。

[0137] なお、上記製造例で使用した試薬は以下の通りである。また、上記製造例

の反応条件等を表１にまとめた。表１の反応系水分の記載に関して、「除去」は水分を系外に除去する反応系、「還流下」は還流下で行う反応系であることを示す。

・グリセリン：和光純薬工業株式会社製１，２，３－プロパントリオール

・グリセリンエチレンオキサイド平均１モル付加物：グリセリン（和光純薬工業株式会社製１，２，３－プロパントリオール）にエチレンオキサイドを平均で１モル付加したもの・硫酸：シグマアルドリッチ社製

・水酸化ナトリウム：試薬特級、和光純薬工業株式会社製

・パラホルムアルデヒド：和光一級、和工純薬工業株式会社製

・ホルムアルデヒド：試薬特級、和光純薬工業株式会社製

[0138]

[表1]

		(A)成分の反応条件							反応生成物	
		(a1)成分	(a2)成分	触媒	反応モル比	反応温度(℃)	反応時間(時間)	反応系水分	固形分(質量%)	固形分中の未反応の(a1)成分の量(質量%*1)
		種類	種類	種類	(a1)/(a2)/触媒					
製造例	A1	グリセリン	パラホルムアルデヒド	硫酸	1.0/ 1.0/ 0.005	100	4	除去	99	6.8
	A2	グリセリン	ホルムアルデヒド	硫酸	1.0/ 1.0/ 0.005	100	4	除去	99	9.8
	A3	グリセリン	ホルムアルデヒド	硫酸	1.0/ 1.0/ 0.005	80	4	還流下	69	21
	A4	グリセリン	ホルムアルデヒド	硫酸	1.0/ 1.0/ 0.005	50	4	還流下	72	30
	A5	グリセリン	ホルムアルデヒド	硫酸	1.0/ 1.0/ 0.005	20	4	還流下	74	34
	A6	グリセリン	ホルムアルデヒド	硫酸	2.0/ 1.0/ 0.005	80	4	還流下	78	42
	A7	グリセリン	ホルムアルデヒド	硫酸	2.0/ 1.0/ 0.005	20	4	還流下	83	57
	A8	グリセリン	ホルムアルデヒド	水酸化ナトリウム	1.0/ 1.0/ 0.005	80	4	還流下	75	34
	A9	グリセリン	ホルムアルデヒド	水酸化ナトリウム	1.0/ 1.0/ 0.005	20	4	還流下	75	36
	A10	グリセリンEO1モル付加物	パラホルムアルデヒド	硫酸	1.0/ 1.0/ 0.005	100	4	除去	98	7.5

[0139] ＊1　固形分としての質量%

[0140] 尿素－ホルムアルデヒド縮合物、ヒドロキシメタンスルホン酸塩及び重合体１は以下のものを用いた。

[0141] ・尿素－ホルムアルデヒド縮合物：以下の合成方法で得られたもの。

尿素４５０ｇと蒸留水３５８８ｇを容量１０Ｌの三口フラスコに添加し、攪拌翼を用いて２００ｒｐｍで１０分混合した。その後、ｐＨを１１に調整した後、４０℃に昇温した。続いて、３７質量％ホルムアルデヒド水溶液（ホルマリン）３０５ｇを９０分かけて滴下した。滴下終了後、１時間攪拌を継続し熟成させ、室温に冷却し、固形分（尿素－ホルムアルデヒド縮合物）含有量が１３．５質量％の尿素－ホルムアルデヒド縮合物を得た。

[0142] ・ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム：和光純薬工業株式会社製

[0143] ・重合体１：以下の合成方法で得られたもの。

攪拌機付きガラス製反応容器（四つ口フラスコ）に水１１４ｇを仕込み、撹拌しながら窒素置換をし、窒素雰囲気中で８０℃まで昇温した。６０質量％のω－メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数１２０：エステル純度１００質量％）水溶液３００ｇ、メタクリル酸（試薬：和光純薬工業株式会社製）１１．５ｇ、及び３－メルカプトプロピオン酸１．２ｇを混合溶解した水溶液と、過硫酸アンモニウム１．９ｇを水４５ｇに溶解した水溶液の２者を、それぞれ１．５時間かけて上記反応容器中に滴下した。その後、８０℃で１時間熟成し、更に過硫酸アンモニウム０．８ｇを水１５ｇに溶解した水溶液を３０分かけて滴下し、引き続き８０℃で１．５時間熟成した。熟成終了後に４０℃以下に冷却した後、４８質量％水酸化ナトリウム水溶液９．６ｇで中和し、重量平均分子量５４０００の共重合体（重合体１）を得た（中和度０．７）。その後、水を用いて固形分４０質量％に調整し、重合体１の４０質量％水溶液を得た。重合体１は、ポリカルボン酸系共重合体であり、単量体（１）／単量体（２）のモル比は２０／８０である。

[0144] （２）水硬性粉体の調製

（２－１）混合材含有量０質量％の水硬性粉体の調製

クリンカー９５質量%、二水石膏５質量%の粉砕原料を、粉砕助剤を添加せず、ボールミルでブレーン値３６００ｃｍ^2／ｇまで粉砕して、混合材含有量０質量%の水硬性粉体を調製した。

[0145] （２－２）混合材含有量５質量%の水硬性粉体の調製

クリンカー９０質量%、二水石膏５質量%、高炉水砕スラグ５質量%の粉砕原料を、粉砕助剤を添加せず、ボールミルでブレーン値３６００ｃｍ^2／ｇまで粉砕して、混合材含有量５質量%の水硬性粉体を調製した。

[0146] （２－３）混合材含有量１０質量%の水硬性粉体の調製

クリンカー８６質量%、二水石膏４質量%、高炉水砕スラグ５質量%、フライアッシュ５質量%の粉砕原料を、粉砕助剤を添加せず、ボールミルでブレーン値３６００ｃｍ^2／ｇまで粉砕して、混合材含有量１０質量%の水硬性粉体を調製した。

[0147] （２－４）混合材含有量３０質量%の水硬性粉体の調製

クリンカー６７質量%、二水石膏３質量%、高炉水砕スラグ１５質量%、フライアッシュ１５質量%の粉砕原料を、粉砕助剤を添加せず、ボールミルでブレーン値３６００ｃｍ^2／ｇまで粉砕して、混合材含有量３０質量%の水硬性粉体を調製した。

[0148] （２－５）混合材含有量４７質量%の水硬性粉体の調製

クリンカー５０質量%、二水石膏３質量%、高炉水砕スラグ２５質量%、フライアッシュ２２質量%の粉砕原料を、粉砕助剤を添加せず、ボールミルでブレーン値３６００ｃｍ^2／ｇまで粉砕して、混合材含有量４７質量%の水硬性粉体を調製した。

[0149] （２－６）混合材含有量７０質量%の水硬性粉体の調製

クリンカー２８質量%、二水石膏２質量%、高炉水砕スラグ３５質量%、フライアッシュ３５質量%の粉砕原料を、粉砕助剤を添加せず、ボールミルでブレーン値３６００ｃｍ^2／ｇまで粉砕して、混合材含有量７０質量%の水硬性粉体を調製した。

[0150] （２－７）使用材料

・クリンカー：成分が、ＣａＯ：約６５％、SiO_2：約２２％、Al_2O_3：約５％、Fe_2O_3：約３％、ＭｇＯ他：約３％（質量基準）となるように、石灰石、粘土、けい石、酸化鉄原料等を組み合わせて焼成したものを、クラッシャー及びグラインダーにより一次粉砕して得た、普通ポルトランドセメント用クリンカー（３．５ｍｍふるい通過物、表中、Ｃと表示）

・二水石膏：試薬特級、和光純薬工業株式会社製（表中、Ｇと表示）

・高炉水砕スラグ：高炉水砕スラグをクラッシャー及びグラインダーにより一次粉砕して得た（３．５ｍｍふるい通過物、表中、Ｓｌａｇと表示）

・フライアッシュ：市販品、中部電力製（表中、ＦＡと表示）

[0151] （２－８）ボールミル

株式会社セイワ技研製ＡＸＢ－１５を用い、ステンレスポット容量は１８リットル（外径３００ｍｍ）とし、ステンレスボールは３０ｍｍφ（呼び１・３／１６）を７０個、２０ｍｍφ（呼び３／４）を７０個の合計１４０個のボールを使用し、ボールミルの回転数は、４５ｒｐｍとした。また粉砕途中で粉砕物を排出する時間を１分間と設定した。

[0152] （２－９）ブレーン値の測定

ブレーン値の測定は、セメントの物理試験方法（ＪＩＳ　Ｒ　５２０１）に定められるブレーン空気透過装置を使用した。

[0153] （２－１０）ＢＥＴ比表面積の測定

ＢＥＴ比表面積の測定は、Macsorb HM－model　１２０１（Mountech社製）を用い、以下の条件で行った。

・脱気：１００℃×３０分、冷却×４分

・測定ガス：キャリアガスとしてヘリウムを用い、冷却剤および吸着質として窒素を用いた。また、混合ガス濃度は３０．４％、流量は２５ｍｌ／ｍｉｎ．とした。

[0154] （３）水硬性組成物の調製

セメントの物理試験方法（ＪＩＳ　Ｒ　５２０１）附属書２（セメントの試験方法－強さの測定）に従った。なお使用材料として、セメントは（２）

で調製した水硬性粉体を使用し、水硬性粉体用強度向上剤組成物は練り水に添加した（一部の実施例、比較例を除く）。

[0155] （４）圧縮強度試験

セメントの物理試験方法（ＪＩＳ　Ｒ　５２０１）附属書２（セメントの試験方法－強さの測定）に従った。各測定値と、強度向上剤組成物（添加剤）無添加の比較例（試験例では同じ試験例での比較例）の測定値を１００とする各相対値とを表に示した。

[0156] 実施例１－１～１－４及び比較例１－１～１－５

混合材含有量０質量％の水硬性粉体１００質量部に、表２で示した添加剤を表２の量で用いて水硬性組成物を調製した。そして、水硬性組成物調製後３日後及び２８日後の圧縮強度を測定した。なお、表中の添加量は、何れも固形分換算の質量部である（以下、同様）。

なお、比較例１－４は、練り水に、グリセリン、ホルムアルデヒドを別々に添加し、直後にモルタルを調製した〔グリセリン／ホルムアルデヒド＝７５／２５（質量比）〕。比較例１－４の添加剤の添加量は、反応生成物Ａ１、Ａ５及びＡ９の原料仕込み比率と同じとして、合計量が実施例と同じとなる量（水硬性粉体１００質量部に対して０．０１５質量部）を用いた。結果を表２に示した。

[0157]

[表2]

水硬性粉体組成 C:95% G:5%		添加剤		圧縮強度(N/mm^2)			
				測定値		相対値	
		種類	水硬性粉体100質量部に対する添加量（質量部）	3日後	28日後	3日後	28日後
比較例	1-1	－	－	21.2	41.5	100	100
	1-2	ﾄﾘｴﾀﾉｰﾙｱﾐﾝ	0.015	22.1	40.8	104	98
実施例	1-1	反応生成物A1	0.015	22.3	43.7	105	105
	1-2	反応生成物A5	0.015	24.3	44.3	115	107
	1-3	反応生成物A9	0.015	24.1	45.8	114	116
	1-4	反応生成物A10	0.015	22.3	43.1	105	104
比較例	1-3	ｸﾞﾘｾﾘﾝ	0.0113	21.4	41.6	101	100
	1-4	ｸﾞﾘｾﾘﾝ ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.0113 0.0037	21.5	41.8	101	101
	1-5	ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.0037	21.5	41.8	101	101

[0158] 実施例２－１～２－１６及び比較例２－１～２－５

混合材含有量４７質量%の水硬性粉体１００質量部に、表３で示した添加剤を表３の量で用いて水硬性組成物を調製した。そして、水硬性組成物調製後３日後及び２８日後の圧縮強度を測定した。

なお、比較例２－４は、練り水に、グリセリン、ホルムアルデヒドを別々に添加し、直後にモルタルを調製した〔グリセリン／ホルムアルデヒド＝７５／２５（質量比）〕。比較例２－４の添加剤の添加量は、反応生成物Ａ１、Ａ５及びＡ９の原料仕込み比率と同じとして、合計量が実施例２－１等と同じとなる量（水硬性粉体１００質量部に対して０．０１５質量部）を用いた。結果を表３に示した。

[0159]

[表3]

水硬性粉体組成 C:50% G:3% Slag:25% FA:22%		添加剤		圧縮強度(N/mm^2)			
				測定値		相対値	
		種類	水硬性粉体100質量部に対する添加量（質量部）	3日後	28日後	3日後	28日後
比較例	2-1	−	−	17.1	51.5	100	100
	2-2	ﾄﾘｴﾀﾉｰﾙｱﾐﾝ	0.015	17.7	49.4	104	96
実施例	2-1	反応生成物A1	0.015	18.0	52.1	105	101
	2-2	反応生成物A2	0.015	18.1	52.0	106	101
	2-3	反応生成物A3	0.015	18.2	52.8	106	103
	2-4	反応生成物A4	0.015	18.9	54.2	111	105
	2-5	反応生成物A5	0.015	19.6	55.3	115	107
	2-6	反応生成物A6	0.015	18.0	52.2	105	101
	2-7	反応生成物A7	0.015	18.2	53.0	106	103
	2-8	反応生成物A8	0.015	18.6	53.3	109	103
	2-9	反応生成物A9	0.015	18.8	54.3	110	105
	2-10	反応生成物A5	0.001	17.5	51.7	102	100
	2-11	反応生成物A5	0.005	17.9	53.0	105	103
	2-12	反応生成物A5	0.010	19.1	54.5	112	106
	2-13	反応生成物A5	0.030	19.8	55.4	116	108
	2-14	反応生成物A5	0.100	19.8	55.5	116	108
	2-15	反応生成物A5	0.500	19.5	54.8	114	106
	2-16	反応生成物A10	0.015	18.1	52.1	106	101
比較例	2-3	ｸﾞﾘｾﾘﾝ	0.0113	17.1	51.5	100	100
	2-4	ｸﾞﾘｾﾘﾝ ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.0113 0.0037	17.3	51.6	101	100
	2-5	ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	0.0037	17.3	51.5	101	100

[0160] 実施例３－１～３－１３及び比較例３－１～３－６

混合材含有量４７質量％の水硬性粉体１００質量部に、表４で示した強度向上剤組成物を表４の量で用いて水硬性組成物を調製した。そして、水硬性組成物調製後３日後及び２８日後の圧縮強度を測定した。結果を表４に示した。

[0161]

[表4]

水硬性粉体組成 C:50% G:3% Slag:25% FA:22%		強度向上剤組成物								圧縮強度(N/mm^2)				
		(A)成分		(B)成分		(A)+(B)		組成物中の含有量		測定値			相対値	
		種類	水硬性粉体100質量部に対する添加量(質量部)	種類	水硬性粉体100質量部に対する添加量(質量部)	水硬性粉体100質量部に対する添加量(質量部)	(B)/(A)(質量比)	(A)と(B)の合計(質量%)	(A)成分(質量%)	(B)成分(質量%)	3日後	28日後	3日後	28日後
比較例	3-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17.1	51.5	100	100
	3-2	トリエタノールアミン				0.030	—	—	—	—	17.8	49.0	104	95
実施例	3-1	反応生成物A1	0.030	—	—	0.030	0/100	99.0	99.0	0	18.2	52.5	106	102
	3-2	反応生成物A1	0.024	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.006	0.030	20/80	43.7	35.0	8.7	18.5	53.0	108	103
	3-3	反応生成物A1	0.015	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.015	0.030	50/50	23.8	11.9	11.9	18.9	55.2	111	107
	3-4	反応生成物A1	0.012	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.018	0.030	60/40	20.6	8.2	12.4	19.0	55.1	111	107
	3-5	反応生成物A1	0.009	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.021	0.030	70/30	18.2	5.5	12.7	18.4	54.5	108	106
	3-6	反応生成物A1	0.006	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.024	0.030	80/20	16.3	3.3	13.0	17.3	52.1	101	101
	3-7	反応生成物A5	0.030	—	—	0.030	0/100	74.0	74.0	0	19.8	55.4	116	108
	3-8	反応生成物A5	0.015	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.015	0.030	50/50	22.8	11.4	11.4	20.3	56.3	119	109
	3-9	反応生成物A9	0.030	—	—	0.030	0/100	75.0	75.0	0	19.1	55.1	112	107
	3-10	反応生成物A9	0.015	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.015	0.030	50/50	23.0	11.5	11.5	20.1	56.1	118	109
	3-11	反応生成物A1	0.015	ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム	0.015	0.030	50/50	99.6	49.8	49.8	18.7	54.6	109	106
	3-12	反応生成物A5	0.015	ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム	0.015	0.030	50/50	85.2	42.6	42.6	19.8	55.6	116	108
	3-13	反応生成物A9	0.015	ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム	0.015	0.030	50/50	85.8	42.9	42.9	19.2	55.2	112	107
比較例	3-3	—	—	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.005	—	100/0	13.5	0	13.5	17.1	51.5	100	100
	3-4	—	—	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.015	—	100/0	13.5	0	13.5	17.1	51.5	100	100
	3-5	—	—	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.024	—	100/0	13.5	0	13.5	17.0	51.6	99	100
	3-6	—	—	ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム	0.015	—	100/0	100.0	0	100.0	17.2	51.5	101	100

[0162] 表４中、（Ａ）成分を単独で用いたものは、「組成物中の含有量」では（

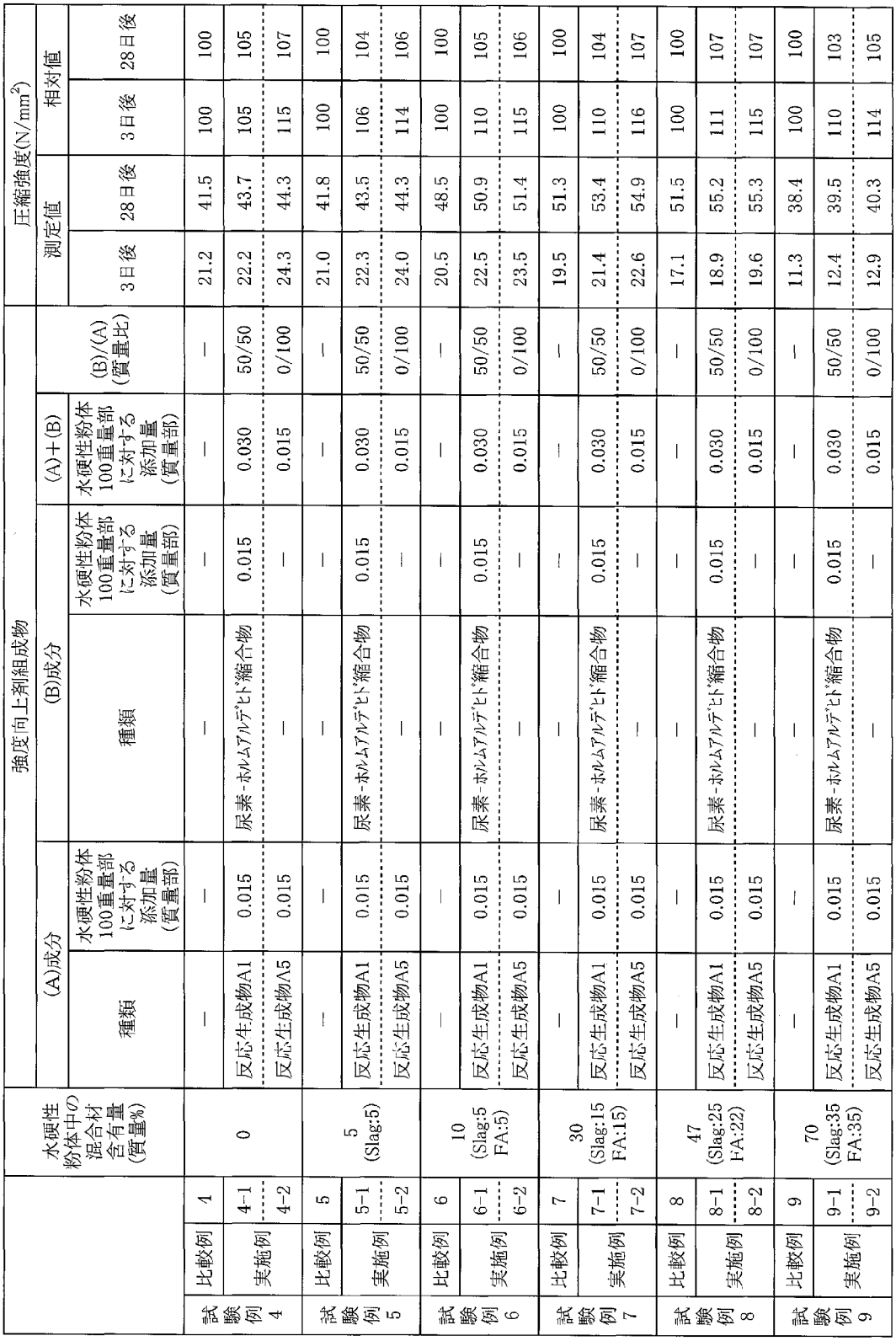
Ａ）成分の質量％は、（Ａ）反応生成物中の固形分の質量％を示した。

[0163] 試験例４～９

混合材の含有量の異なる水硬性粉体に対して、強度向上剤組成物として、反応生成物Ａ１と尿素－ホルムアルデヒド縮合物を併用した場合（「－１」の枝番を付した例）及び反応生成物Ａ５単独で用いた場合（「－２」の枝番を付した例）について、水硬性組成物調製後３日後及び２８日後の圧縮強度を測定した。結果を表５に示した。なお、実施例４－１、５－１、６－１、７－１、８－１及び９－１は、実施例３－３と同様に強度向上剤組成物を調製した。これらの組成物中の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計の含有量は、２３．８質量％であった。

[0164]

[表5]



			水硬性粉体中の混合材含有量(質量%)	強度向上剤組成物							圧縮強度(N/mm^2)				
				(A)成分		(B)成分		(A)+(B)	(B)/(A)(質量比)	測定値			相対値	
				種類	水硬性粉体100重量部に対する添加量(質量部)	種類	水硬性粉体100重量部に対する添加量(質量部)	水硬性粉体100重量部に対する添加量(質量部)		3日後	28日後	3日後	28日後
試験例4	比較例	4	0	—	—	—	—	—	—	21.2	41.5	100	100
	実施例	4-1		反応生成物A1	0.015	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.015	0.030	50/50	22.2	43.7	105	105
		4-2		反応生成物A5	0.015	—	—	0.015	0/100	24.3	44.3	115	107
試験例5	比較例	5	5 (Slag:5)	—	—	—	—	—	—	21.0	41.8	100	100
	実施例	5-1		反応生成物A1	0.015	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.015	0.030	50/50	22.3	43.5	106	104
		5-2		反応生成物A5	0.015	—	—	0.015	0/100	24.0	44.3	114	106
試験例6	比較例	6	10 (Slag:5 FA:5)	—	—	—	—	—	—	20.5	48.5	100	100
	実施例	6-1		反応生成物A1	0.015	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.015	0.030	50/50	22.5	50.9	110	105
		6-2		反応生成物A5	0.015	—	—	0.015	0/100	23.5	51.4	115	106
試験例7	比較例	7	30 (Slag:15 FA:15)	—	—	—	—	—	—	19.5	51.3	100	100
	実施例	7-1		反応生成物A1	0.015	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.015	0.030	50/50	21.4	53.4	110	104
		7-2		反応生成物A5	0.015	—	—	0.015	0/100	22.6	54.9	116	107
試験例8	比較例	8	47 (Slag:25 FA:22)	—	—	—	—	—	—	17.1	51.5	100	100
	実施例	8-1		反応生成物A1	0.015	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.015	0.030	50/50	18.9	55.2	111	107
		8-2		反応生成物A5	0.015	—	—	0.015	0/100	19.6	55.3	115	107
試験例9	比較例	9	70 (Slag:35 FA:35)	—	—	—	—	—	—	11.3	38.4	100	100
	実施例	9-1		反応生成物A1	0.015	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.015	0.030	50/50	12.4	39.5	110	103
		9-2		反応生成物A5	0.015	—	—	0.015	0/100	12.9	40.3	114	105

[0165] 実施例１０－１～１０－３及び比較例１０

強度向上剤組成物を粉砕用添加剤組成物として使用した場合の粉砕性と水硬性組成物調製後３日後及び２８日後の圧縮強度を測定した。

水硬性化合物として、混合材含有量４７質量％の水硬性粉体の組成を用いた。粉砕用添加剤組成物として、反応生成物Ａ１と尿素－ホルムアルデヒド縮合物の併用、反応生成物Ａ５単独及び反応生成物Ａ５と尿素－ホルムアルデヒド縮合物〔（Ｂ）成分〕とグリセリンのエチレンオキサイド平均１モル付加物〔（Ｃ）成分、表中、グリセリンＥＯ１モル付加物と表記した〕の併用を用いた。ここで、グリセリンのエチレンオキサイド平均１モル付加物は、グリセリン（和光純薬工業株式会社製１，２，３－プロパントリオール）にエチレンオキサイドを平均で１モル付加したものである。

水硬性化合物１００質量部に対して、表６の成分を表６の量で添加し、ボールミルで水硬性化合物の粉砕を行ない、粉砕性を３８分粉砕後のＢＥＴ比表面積を指標として評価した。また、得られた水硬性粉体を用いて、水硬性組成物調製後３日後及び２８日後の圧縮強度を測定した。結果を表６に示した。なお、実施例１０－１、１０－３は、実施例３－３と同様に強度向上剤組成物を調製した。その際、実施例１０－３では所定量の（Ｃ）成分も混合し、固形分濃度を水で調整した。実施例１０－１の組成物中の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計の含有量は、２３．８質量％であった。また、実施例１０－３の組成物中の（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分の合計の含有量は、３７．２質量％であった。

[0166]

[表6]

水硬性化合物組成 C:50% G:3% Slag:25% FA:22%		(A)成分		(B)成分		(A)+(B)	(B)/(A) (質量比)	(C)成分		[(A)+(B)]/(C) (質量比)	粉砕性	圧縮強度(N/mm^2)			
												測定値		相対値	
		種類	水硬性化合物100質量部に対する添加量(質量部)	種類	水硬性化合物100質量部に対する添加量(質量部)	水硬性化合物100質量部に対する添加量(質量部)		種類	水硬性化合物100質量部に対する添加量(質量部)		BET比表面積(m^2/g)	3日後	28日後	3日後	28日後
比較例	10	—	—	—	—	—	—	—	—		1.34	13.7	41.5	100	100
実施例	10-1	反応生成物A1	0.010	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.010	0.020	50/50	—	—	100/0	1.41	15.6	43.1	114	104
	10-2	反応生成物A5	0.020	—	—	0.020	0/100	—	—	100/0	1.40	15.8	43.0	115	104
	10-3	反応生成物A5	0.010	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.010	0.020	50/50	グリセリンEO1モル付加物	0.020	50/50	1.48	15.9	43.5	116	105

[0167] 実施例１１－１～１１－２及び比較例１１

強度向上剤組成物を分散剤と併用して使用した場合の水硬性組成物調製後３日後及び２８日後の圧縮強度を測定した。水硬性組成物は、混合材含有量４７質量％の水硬性粉体１００質量部に、表７で示した分散剤と強度向上剤組成物を、それぞれ、表７の量で用いて調製した。

強度向上剤組成物として、反応生成物Ａ１と尿素－ホルムアルデヒド縮合物の併用、反応生成物Ａ５単独を用いた。分散剤としてポリカルボン酸系分散剤（重合体１）を用いた。

なお、比較例１１、実施例１１－１及び１１－２では、他の実施例及び比較例の水量２２５ｇ〔水／水硬性粉体の質量比は５０（％）〕を、水量１８０ｇ〔水／水硬性粉体の質量比は４０（％）〕に代えて実験を行った。実施例１１－１及び１１－２では重合体１を強度向上剤組成物と混合し混和剤を調製した。そして、前記混和剤を練り水に添加した。

水硬性組成物調製後３日後及び２８日後の圧縮強度を測定した。結果を表７に示した。なお、実施例１１－１は、実施例３－３と同様に強度向上剤組成物を調製した。この組成物中の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計の含有量は、２３．８質量％であった。

[0168]

[表7]

水硬性粉体組成 C:50% G:3% Slag:25% FA:22%		分散剤		強度向上剤組成物							圧縮強度(N/mm^2)			
		種類	水硬性粉体100質量部に対する添加量(質量部)	(A)成分		(B)成分		(A)+(B)	(B)/(A)(質量比)	測定値		相対値	
				種類	水硬性粉体100質量部に対する添加量(質量部)	種類	水硬性粉体100質量部に対する添加量(質量部)	水硬性粉体100質量部に対する添加量(質量部)		3日後	28日後	3日後	28日後
比較例	11	—	—	—	—	—	—	—	—	24.6	55.5	100	100
実施例	11-1	重合体1	0.06	反応生成物A1	0015	尿素-ホルムアルデヒド縮合物	0.015	0.030	50/50	26.6	56.5	108	102
	11-2	重合体1	0.06	反応生成物A5	0.015	—	—	0.015	0/100	26.8	58.1	109	105

請求の範囲

[請求項1] （ａ１）２価以上、５価以下の多価アルコールから選ばれる１種以上の化合物〔以下、（ａ１）成分という〕と、（ａ２）アルデヒド化合物またはケトン化合物〔以下、（ａ２）成分という〕とを反応させて得られる反応生成物〔以下、（Ａ）成分という〕を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物を水硬性組成物に添加する、水硬性組成物硬化体の強度向上方法。

[請求項2] 水硬性粉体用強度向上剤組成物が、更に、尿素－ホルムアルデヒド縮合物及びヒドロキシメタンスルホン酸塩からなる群から選ばれる１種以上の化合物〔以下、（Ｂ）成分という〕を含有する、請求項１に記載の水硬性組成物硬化体の強度向上方法。

[請求項3] 水硬性組成物が、高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカフュームからなる群から選ばれる１種以上の物質を１０質量％以上、８０質量％以下含有する水硬性粉体を含有する、請求項１又は２に記載の水硬性組成物硬化体の強度向上方法。

[請求項4] 水硬性粉体用強度向上剤組成物の（ａ１）成分がグリセリンであり、（ａ２）成分がホルムアルデヒドである、請求項１～３の何れか１項に記載の水硬性組成物硬化体の強度向上方法。

[請求項5] 水硬性粉体用強度向上剤組成物において、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の質量比が、（Ｂ）／（Ａ）で、０／１００超、８０／２０以下である、請求項２～４の何れか１項に記載の水硬性組成物硬化体の強度向上方法。

[請求項6] 水硬性粉体用強度向上剤組成物の（ａ１）成分と（ａ２）成分から（Ａ）成分を得るための反応系が水分を系外に除去する反応系であり、反応温度が８０℃以上である、請求項１～５のいずれか１項に記載の水硬性組成物硬化体の強度向上方法。

[請求項7] 水硬性粉体用強度向上剤組成物の（ａ１）成分と（ａ２）成分から（Ａ）成分を得るための反応系が水分を還流下で行う反応系であり、

反応温度が８０℃以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載の水硬性組成物硬化体の強度向上方法。

[請求項8] 水硬性化合物を粉砕する際に、請求項１～７の何れか１項に記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物を、固形分として、水硬性化合物１００質量部に対して、０．０００５質量部以上、１．０質量部以下添加する、水硬性粉体の製造方法。

[請求項9] 請求項１～７の何れか１項に記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物と、グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール及びトリエタノールアミンからなる群から選ばれる１種以上の化合物とを含有する、水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物。

[請求項10] 請求項１～７の何れか１項に記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物と、水硬性粉体と、骨材と、水とを含有し、前記水硬性粉体用強度向上剤組成物の含有量が、固形分として、水硬性粉体１００質量部に対して、０．０００５質量部以上、２．０質量部以下である、水硬性組成物。

[請求項11] 水硬性粉体が、高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカフュームからなる群から選ばれる１種以上の物質を１０質量％以上、８０質量％以下と、セメントとを含有する水硬性粉体である、請求項１０に記載の水硬性組成物。

[請求項12] （ａ１）２価以上、５価以下の多価アルコールから選ばれる１種以上の化合物〔以下、（ａ１）成分という〕と、（ａ２）アルデヒド化合物またはケトン化合物〔以下、（ａ２）成分という〕とを反応させて得られる反応生成物〔以下、（Ａ）成分という〕と、

尿素－ホルムアルデヒド縮合物及びヒドロキシメタンスルホン酸塩からなる群から選ばれる１種以上の化合物〔以下、（Ｂ）成分という〕を含有する水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[請求項13] 高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカフュームからなる群から選ばれる１種以上の物質を１０質量％以上、８０質量％以下含有する水

硬性粉体用である、請求項１２に記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[請求項14] （ａ１）成分がグリセリンであり、（ａ２）成分がホルムアルデヒドである請求項１２又は１３に記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[請求項15] （Ａ）成分と（Ｂ）成分の質量比が、（Ｂ）／（Ａ）で、０／１００超、８０／２０以下である請求項１２～１４の何れか１項に記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物。

[請求項16] 請求項１２～１５の何れか１項に記載の水硬性粉体用強度向上剤組成物の、水硬性組成物の硬化体の強度向上のための使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/057454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B24/02(2006.01)i, *C04B7/52*(2006.01)i, *C04B24/12*(2006.01)i, *C04B24/16*(2006.01)i, *C04B28/02*(2006.01)i, *C04B103/52*(2006.01)n, *C07C41/50*(2006.01)n, *C07C43/317*(2006.01)n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B7/00-32/02, C04B40/00-40/06, C04B103/00-111/94, C07C41/50-41/58, C07C43/317, C07D317/00-321/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2001-518871 A (Perstorp AB), 16 October 2001 (16.10.2001), claims; page 8, lines 8 to 11; page 9, line 12 to page 10, line 9 & WO 1998/045219 A1 claims; description, page 3, lines 17 to 19; page 4, lines 6 to 23 & US 6251180 B1	1,3,4,10,11,13 2-7,10-16 8,9
Y	JP 5-17187 A (Kao Corp.), 26 January 1993 (26.01.1993), claims; paragraph [0028](product 6) (Family: none)	2-7,10-16

☒ 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	Date of mailing of the international search report
12 June, 2014 (12.06.14)	24 June, 2014 (24.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/057454

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 61-117142 A (Fujisawa Pharmaceutical Co., Ltd.), 04 June 1986 (04.06.1986), claim 3; page 3, upper left column, lines 5 to 17 (Family: none)	2-7,10-16
Y	JP 2012-500287 A (Futurefuel Chemical Co.), 05 January 2012 (05.01.2012), paragraphs [0003] to [0011] & WO 2010/022263 A2 paragraphs [0002] to [0010] & US 2010/0094027 A1	6
Y	JP 2002-234886 A (Kao Corp.), 23 August 2002 (23.08.2002), claim 1; paragraph [0012] (Family: none)	7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５７４５４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B24/02(2006.01)i, C04B7/52(2006.01)i, C04B24/12(2006.01)i, C04B24/16(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, C04B103/52(2006.01)n, C07C41/50(2006.01)n, C07C43/317(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B7/00-32/02, C04B40/00-40/06, C04B103/00-111/94, C07C41/50-41/58, C07C43/317, C07D317/00-321/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2001-518871 A (ペルストルプ アーベー) 2001.10.16, 特許請求の範囲, 第8頁第8-11行目, 第9頁第12行目-	1, 3, 4, 10, 11, 13
Y	第10頁第9行目	2-7, 10-16
A	& WO 1998/045219 A1, 特許請求の範囲, 明細書第3頁第17-19行目, 同第4頁第6-23行目 & US 6251180 B1	8, 9
Y	JP 5-17187 A (花王株式会社) 1993.01.26, 特許請求の範囲, [0028](本発明品6)（ファミリーなし）	2-7, 10-16

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １２．０６．２０１４	国際調査報告の発送日 ２４．０６．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　３０２９ 永田　史泰 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 61-117142 A（藤沢薬品工業株式会社）1986.06.04, 請求項3,第3頁左上欄第5-17行目（ファミリーなし）	2-7,10-16
Y	JP 2012-500287 A（フューチャーフューエル ケミカル カンパニー）2012.01.05, [0003]-[0011] & WO 2010/022263 A2,[0002]-[0010] & US 2010/0094027 A1	6
Y	JP 2002-234886 A（花王株式会社）2002.08.23, 請求項1,[0012]（ファミリーなし）	7