

(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2017-145173

(P2017-145173A)

(43) 公開日 平成29年8月24日(2017.8.24)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
C O 4 B 22/08 (2006.01)		C O 4 B 22/08		Z	4 G 1 1 2
C O 4 B 22/14 (2006.01)		C O 4 B 22/14		B	
C O 4 B 22/10 (2006.01)		C O 4 B 22/10			
C O 4 B 24/06 (2006.01)		C O 4 B 24/06		A	
C O 4 B 24/04 (2006.01)		C O 4 B 24/04			
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2016-28482 (P2016-28482)
 (22) 出願日 平成28年2月18日 (2016.2.18)

(71) 出願人 501173461
 太平洋マテリアル株式会社
 東京都北区田端六丁目1番1号
 (74) 代理人 110000084
 特許業務法人アルガ特許事務所
 (74) 代理人 100077562
 弁理士 高野 登志雄
 (74) 代理人 100096736
 弁理士 中嶋 俊夫
 (74) 代理人 100117156
 弁理士 村田 正樹
 (74) 代理人 100111028
 弁理士 山本 博人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 速硬性セメント混和材および速硬性セメント組成物

(57) 【要約】

【課題】低温環境下から高温環境下において、所定の可使時間を確保した上で、初期強度発現性に優れたセメント混和材；セメントに対して少ない添加量でも速硬性の発現に優れたセメント混和材の提供。

【解決手段】(A)カルシウムアルミネート類、(B)無水石膏、(C)炭酸水素塩、(D)グリコール酸、グルコン酸、酒石酸、クエン酸、グルクロン酸、ヘプトン酸、リンゴ酸及びそれらの水溶性塩から選ばれるオキシカルボン酸類、並びに(E)ギ酸又はその塩を含有する速硬性セメント混和材。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(A) カルシウムアルミネート類、(B) 無水石膏、(C) 炭酸水素塩、(D) グリコール酸、グルコン酸、酒石酸、クエン酸、グルクロン酸、ヘプトン酸、リンゴ酸及びそれらの水溶性塩から選ばれるオキシカルボン酸類、並びに(E) ギ酸又はその塩を含有する速硬性セメント混和材。

【請求項 2】

(C) 成分が、炭酸水素ナトリウムである請求項 1 記載の速硬性セメント混和材。

【請求項 3】

(D) 成分が、酒石酸、クエン酸及びそれらの水溶性塩から選ばれる一種又は二種以上である請求項 1 又は 2 記載の速硬性セメント混和材。

10

【請求項 4】

(E) 成分が、ギ酸カルシウムである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の速硬性セメント混和材。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の速硬性セメント混和材とセメントとを含有する速硬性セメント組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、主にモルタルやコンクリートに速硬性を付与する速硬性セメント混和材および速硬性セメント組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、工期短縮や労働人口の減少に伴う省力化、性能安定性を目的としてプレキャストコンクリートが用いられることがあるが、プレキャストコンクリート製品の製造効率向上、コスト削減には型枠の早期脱型が重要であり、硬化促進剤や蒸気養生を用いることで可能としている。

例えば、特許文献 1 には、II 型無水石膏と消石灰及び / 又は難焼生石灰に加えて、炭酸カリウムを配合した硬化促進剤が記載されている。また、特許文献 2 には、カルシウムアルミネート類、無水セッコウ、凝結遅延剤、並びにギ酸、酢酸、及び乳酸からなる群より選ばれた一種又は二種以上の凝結促進剤を含有してなる速硬性セメント混和材が記載されている。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開 2012 - 126629 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 310845 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

40

【0004】

しかしながらコンクリート促進剤を配合すると、温度による影響を受けるため、冬場では硬化遅延による脱型時間の遅れが懸念される。また、蒸気養生を行うためにはボイラーなどの設備が必要となる。さらに脱型時間を短縮するためにカルシウムアルミネートや超速硬セメントを使用した場合には、低添加量や低温時においてはその効果は著しく低下し、強度発現性に多大な影響を与えてしまうことがある。添加量を増加させることは大きな経済的負担となってしまう。また、特許文献 2 のように遅延剤としてオキシカルボン酸やその塩を使用した場合、材料温度により添加量を調整しなければならず、遅延剤の過剰添加では脱型時間の遅れてしまう。また、添加率が少ない場合には十分な可使時間が取れずに打設中に硬化してしまうことも考えられ、速硬性材料の使用は管理に知識や経験が必要

50

となる。

【 0 0 0 5 】

従って、本発明の課題は、低温環境下から高温環境下において、所定の可使時間を確保した上で、初期強度発現性に優れたセメント混和材を提供することにある。また、セメントに対して少ない添加量でも速硬性の発現に優れたセメント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】

【 0 0 0 6 】

そこで本発明者は、前記課題を解決すべく種々検討したところ、カルシウムアルミネート類、無水石膏及び特定のオキシカルボン酸類に加えて、炭酸水素塩とギ酸又はその塩とを併用することにより、低温から高温環境下で所定の可使時間が得られ、かつ初期強度発現性に優れた速硬性セメント混和材が得られることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、次の〔 1 〕～〔 5 〕を提供するものである。

【 0 0 0 8 】

〔 1 〕（ A ）カルシウムアルミネート類、（ B ）無水石膏、（ C ）炭酸水素塩、（ D ）グリコール酸、グルコン酸、酒石酸、クエン酸、グルクロン酸、ヘプトン酸、リンゴ酸及びそれらの水溶性塩から選ばれるオキシカルボン酸類、並びに（ E ）ギ酸又はその塩を含有する速硬性セメント混和材。

〔 2 〕（ C ）成分が、炭酸水素ナトリウムである〔 1 〕記載の速硬性セメント混和材。

〔 3 〕（ D ）成分が、酒石酸、クエン酸及びそれらの水溶性塩から選ばれる一種又は二種以上である〔 1 〕又は〔 2 〕記載の速硬性セメント混和材。

〔 4 〕（ E ）成分が、ギ酸カルシウムである〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の速硬性セメント混和材。

〔 5 〕〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の速硬性セメント混和材とセメントとを含有する速硬性セメント組成物。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明による速硬性セメント混和材をセメントに添加することによって、低温環境下から高温環境下において十分な可使時間（打設可能時間）を有し、かつ 3 時間程度の短時間で脱型強度が発現するセメント組成物が得られる。また、環境温度の変動に伴う可使時間の変動が小さいため、施工管理がしやすいという利点を有する。さらに、本発明による速硬性セメント混和材は低添加量でも強度発現性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

本発明の速硬性セメント混和材は、（ A ）カルシウムアルミネート類、（ B ）無水石膏、（ C ）炭酸水素塩、（ D ）グリコール酸、グルコン酸、酒石酸、クエン酸、グルクロン酸、ヘプトン酸、リンゴ酸及びそれらの水溶性塩から選ばれるオキシカルボン酸類、並びに（ E ）ギ酸又はその塩を含有する。

【 0 0 1 1 】

本発明における（ A ）カルシウムアルミネート類は、 CaO および Al_2O_3 を主成分とし、石灰石などのカルシウム原料およびボーキサイトなどのアルミナ原料をキルンや電気炉などで反応させることで得られた化合物である。カルシウムアルミネート類には性能を損ねない範囲で SiO_2 や Fe_2O_3 、 TiO_2 など他の化合物を含んだものも含まれる。

カルシウムアルミネート類の CaO と Al_2O_3 とのモル比（ $[\text{CaO}] / [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ）は、十分な可使時間を得る点及び十分な速硬性を得る点から、1.2～2.7が好ましい。

カルシウムアルミネート類のブレンは特に限定されるものではないが、良好な強度発現性を得る点及び十分な可使時間を得る点から、3000～8000 cm^2/g が好ましい。

10

20

30

40

50

カルシウムアルミネート類の結晶化度は限定されるものではないが、特にガラス化率が70%以上であることが、低温、低添加時において硬化後の強度発現性に優れるため好ましい。

【0012】

(A)カルシウムアルミネート類の含有量は特に限定されるものではないが、硬化後の強度発現性を速やかにする点及び材齢24時間程度の若材齢における十分な強度発現性を得る点から、速硬性セメント混和材中、20~80質量部が好ましく、より好ましくは30~70質量部である。

【0013】

本発明における(B)無水石膏は、性能を損ない限り製造方法等に限定されるものではなく、製造過程にて混入したフッ酸やリン酸などを含む無水石膏も使用可能である。無水石膏のブレーンは特に限定されるものではないが、十分な強度発現性を得る点及び良好なモルタルやコンクリート(以下「モルタル等」という)の流動性と、粉体流動性を得る点から、2000~16000cm²/gが好ましい。。

【0014】

(B)無水石膏の含有量は特に限定されるものではないが、材齢24時間程度の若材齢において十分な強度を発現させる点及びカルシウムアルミネート類の配合量が相対的に少なくなることによる硬化後の強度発現性が遅くなるのを防止するため、速硬性セメント混和材中、10~70質量部が好ましく、より好ましくは20~60質量部である。

【0015】

本発明における(C)炭酸水素塩としては、炭酸水素アルカリ金属塩が好ましく、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムがより好ましく、炭酸水素ナトリウムがさらに好ましい。

【0016】

本発明における炭酸水素塩は、モルタル等の溶液中に炭酸水素イオンを供給することによって、炭酸水素カルシウムとなりカルシウムイオンの溶解度を高めるため、若材齢の強度発現性に有効であると考えられる。この中で炭酸水素ナトリウムは、単位質量あたりの炭酸水素イオン量が多く、少ない添加量で効果があり、また炭酸水素リチウム塩を用いるよりも経済的であることから、特に好ましい。

【0017】

炭酸カリウム等の炭酸塩を用いた場合に比べて炭酸水素塩を用いると、カルシウムイオンが多く、水素イオンの少ない水・セメント混合系においても容易に炭酸水素イオンが供給可能であり、また炭酸イオン1モルあたりのアルカリのモル数が1/2となるためコンクリートにおいて問題となるアルカリ骨材反応に係るアルカリ量を低く抑えることができるため、好ましい。

【0018】

(C)炭酸水素塩の含有量は特に限定されるものではないが、硬化後に十分な強度を発現させる点及び十分な可使時間を得る点から、速硬性セメント混和材中、1~10質量部が好ましく、より好ましくは2~8質量部である。

【0019】

本発明における(D)オキシカルボン酸類は、グリコール酸、グルコン酸、酒石酸、クエン酸、グルクロン酸、ヘプトン酸、リンゴ酸及びそれらの水溶性塩から選ばれる一種又は二種以上が用いられる。このうち、酒石酸、クエン酸又はその塩は少量で可使時間が確保でき、強度発現性が良好であるためより好ましく、クエン酸が特に好ましい。

【0020】

(D)オキシカルボン酸類の含有量は特に限定されるものではないが、十分な可使時間を得る点及び硬化が必要以上に遅延させない点から、速硬性セメント混和材中、1~6質量部が好ましく、より好ましくは1~5質量部である。

【0021】

本発明における(E)ギ酸又はその塩としては、例えば、ギ酸、ギ酸カルシウム、ギ酸

10

20

30

40

50

アンモニウム、ギ酸ナトリウムなどが挙げられる。特にギ酸カルシウムが汎用な粉体であるとともにカルシウム塩であることから、アルカリ骨材反応に悪影響を与えず、カルシウムアルミネート類およびセメントの水和反応に必要なカルシウムイオンを供給するため好ましい。

【0022】

本発明の速硬性混和材における（Ｅ）ギ酸又はその塩の添加による効果は、環境温度による可使時間の変動を低減するものである。具体的には、本発明の速硬性セメント混和材を用いて製造されたモルタル等は、５ における可使時間と３０ における可使時間を３０分以内に抑えることが可能となる。この環境温度による可使時間の変動低減効果は、（Ｃ）炭酸水素塩、（Ｄ）オキシカルボン酸類及び（Ｅ）ギ酸又はその塩の３成分を併用したときに特に良好となる。

10

【0023】

（Ｅ）ギ酸又はその塩の含有量は特に限定されるものではないが、低温及び高温での十分な可使時間を得る点から、速硬性セメント混和材中、１～８質量部が好ましく、より好ましくは１～５質量部である。

【0024】

また、本発明の速硬性セメント混和材は、上記構成成分に加えて、本発明の効果を喪失させない範囲で他の成分を含有したもので良い。例えば、増粘剤、減水剤、高性能減水剤、高性能ＡＥ減水剤、膨張材、収縮低減剤、顔料、消泡剤、発泡剤、繊維、シリカフューム、ポリマー等の一種又は二種以上を含有させることが可能である。

20

【0025】

本発明における速硬性セメント混和材は、上記の各成分を混合して製造される。混合方法は特に制限されるものではなく、例えば、レディゲミキサやハイスピーダー等の混合機を使用して製造することができる。

【0026】

本発明の速硬性セメント組成物は、前記の速硬性セメント混和材とセメントを含有するものである。速硬性セメント混和材の配合割合は、セメント１００質量部に対し、速硬性セメント混和材３～３０質量部が好ましい。本発明における速硬性セメント混和材は、低添加率でも効果が得られることが特徴であるが、３重量部未満では速硬性が付与され難く、早期強度発現性も低くなる可能性がある。一方、３０質量部を超えると型枠の脱型には過剰な強度が発現するため経済的ではない。より好ましくは、５～２０質量部であり、さらに好ましくは８～１５質量部である。

30

【0027】

使用するセメントは、特に限定されないが、普通、早強、中庸熟、低熱ポルトランドセメント等のポルトランドセメントや、高炉セメント、フライアッシュセメント等の混合セメントを一種又は二種以上使用することができる。

【0028】

また、本発明の速硬性セメント組成物は、本発明の効果を喪失させない範囲で上記速硬性セメント混和材とセメントに加えて、他の成分を含有したもので良く、例えば、増粘剤、減水剤、高性能減水剤、高性能ＡＥ減水剤、膨張材、収縮低減剤、防錆剤、防凍剤、顔料、消泡剤、発泡剤、繊維、シリカフューム、ポリマー等の一種又は二種以上を含有しても良い。

40

【0029】

本発明の速硬性セメント組成物を用いてモルタル等を製造する場合、水および骨材の配合は特に限定されるものではないが、材料が分離しないよう配合するのが好適である。

【0030】

本発明の速硬性セメント組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、傾動ミキサ、パン型ミキサ、２軸ミキサ、グラウトミキサ、ホバートミキサ、オムニミキサなど汎用的なミキサを用いることで製造可能である。

【実施例】

50

【 0 0 3 1 】

以下、実施例により本発明を具体的に詳しく説明するが、本発明は記載された実施例に限定されるものではない。

【 0 0 3 2 】

(使用材料)

(1) カルシウムアルミネート：カルシウムアルミネートは市販の生石灰（和光純薬工業社製純度 95 . 0 % 試薬）およびアルミナ（和光純薬工業社製特級試薬）を用い $[CaO] / [Al_2O_3] = 2 . 1$ となるように配合した。これを電気炉にて熔融させ熔融物を急冷することでガラス化率 80 % のクリンカを得た。得られたクリンカをディスクミルでブレンが $5000 \pm 200 \text{ cm}^2 / \text{g}$ となるよう調製した。

10

(2) 石膏類：無水石膏、旭硝子社製市販品、ブレン比表面積 $4000 \text{ cm}^2 / \text{g}$

(3) 可溶性炭酸塩：炭酸水素ナトリウム、和光純薬工業社製一級試薬

(4) ギ酸類：ギ酸カルシウム、和光純薬工業社製試薬

(5) オキシカルボン酸：クエン酸、和光純薬工業社製試薬

(6) セメント：太平洋セメント社製（普通ポルトランドセメント、密度； $3 . 16 \text{ g} / \text{cm}^3$ ）

(7) 細骨材：セメント強さ標準砂

(8) 水：水道水

【 0 0 3 3 】

(配合)

20

試験はモルタルにて実施し、配合は重量比で砂 / セメント = 1 . 5、水 / 結合材（セメント + 速硬材） = 0 . 3、セメント / 速硬材 = 10 とした。

【 0 0 3 4 】

(試験内容)

モルタルは水にセメント、砂、速硬材をあらかじめ混合した粉体を添加し、ホバートミキサで 3 分間練混ぜることで製造した。

練りあがったモルタルを $\phi 5 \times 10 \text{ cm}$ の鋼製型枠に打設し、強度測定用試験体とした。養生は材齢までは型枠封緘養生とした。硬化時間（可使時間に対応）はビガー針装置を用いて五分毎に終結針を落とし、終結針の跡がモルタル表面につかなくなった時間とした。

30

【 0 0 3 5 】

< 実施例 1 >

速硬性セメント混和材の配合及び試験結果を表 1 に示す。

クエン酸を含まない水準 4 は、硬化時間が短く、十分な可使時間を確保することができなかった。また、炭酸水素ナトリウムを含まない水準 5 は、3 時間強度が低く、速硬性を付与することができなかった。

ギ酸カルシウムを含まない水準 7 は、30 における硬化時間が 25 分と短く、十分な可使時間を確保できなかった。そこで 30 における可使時間を確保するために、クエン酸の添加量を増やしたが、その場合（水準 6）、5 において初期の強度発現性が不十分であり、3 時間では脱型することができなくなった。このように、ギ酸カルシウムを含まない場合、適切な硬化時間と 3 時間強度が得られる配合を設計することが困難であった。

40

一方、クエン酸、炭酸水素ナトリウム及びギ酸カルシウムを配合した水準では、いずれの環境温度でも 30 分 ~ 90 分の硬化時間となり、かつ 5 における硬化時間と 30 における硬化時間の差を 30 分以内に設定できることが分かった。また、3 時間強度はいずれの環境温度でも $5 \text{ N} / \text{mm}^2$ 以上であり、十分な脱型可能な強度を有することが分かった。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

水準	速硬化材配合 (質量部)						硬化時間 (分)			3 時間強度 (N/mm ²)			備考
	カルシウム アルミネート	無水石膏	クエン酸	炭酸水素 ナトリウム	ギ酸 カルシウム		5℃	20℃	30℃	5℃	20℃	30℃	
1	45	45	4	4	2		65	55	40	12.1	8.4	8.1	実施例
2	56	34	4	4	2		50	35	35	11.9	8.6	9.5	実施例
3	44	44	4	6	2		50	40	35	12.5	8.1	8.5	実施例
4	47	47	0	4	2		10	<5	<5	9.7	成型不可	成型不可	比較例
5	47	47	4	0	2		120	80	35	脱型不可	0.43	8.2	比較例
6	45	45	6	4	0		150	90	50	脱型不可	8.4	7.9	比較例
7	46	46	4	4	0		60	50	25	10.2	8.9	8.6	比較例

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 4 B 28/02 (2006.01)	C 0 4 B 28/02	
C 0 4 B 103/14 (2006.01)	C 0 4 B 103:14	

(72)発明者 高橋 洋朗

千葉県佐倉市大作二丁目 4 番 2 太平洋マテリアル株式会社開発研究所内

F ターム(参考) 4G112 MB00 MB06 MB23 PB05 PB08 PB11 PB16 PB17