

(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2012-167002

(P2012-167002A)

(43) 公開日 平成24年9月6日 (2012. 9. 6)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C O 4 B 7/52 (2006.01)	C O 4 B 7/52	
C O 4 B 24/04 (2006.01)	C O 4 B 24/04	
C O 4 B 24/12 (2006.01)	C O 4 B 24/12	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2011-152905 (P2011-152905) (22) 出願日 平成23年7月11日 (2011. 7. 11) (31) 優先権主張番号 特願2011-11803 (P2011-11803) (32) 優先日 平成23年1月24日 (2011. 1. 24) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(71) 出願人 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 O 号 (74) 代理人 100087642 弁理士 古谷 聡 (74) 代理人 100076680 弁理士 溝部 孝彦 (74) 代理人 100098408 弁理士 義経 和昌 (72) 発明者 長澤 浩司 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会 社研究所内 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 水硬性粉体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】水硬性化合物の粉碎効率が良いこと、及び得られる水硬性組成物の硬化時の圧縮強度を向上させるセメント等の水硬性粉体が得られることを両立する水硬性粉体の製造方法を提供する。

【解決手段】グリセリンモノ酢酸エステルとN-メチルジエタノールアミンとの存在下で、水硬性化合物を粉碎する工程を経て水硬性粉体を製造する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グリセリンモノ酢酸エステルとN-メチルジエタノールアミンとの存在下で、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。

【請求項 2】

グリセリンモノ酢酸エステルとN-メチルジエタノールアミンの合計量が水硬性化合物 100 重量部に対して 0.001~0.2 重量部である請求項 1 記載の水硬性粉体の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の製造方法で得られた水硬性粉体であって、ブレン比表面積測定法により測定された比表面積が 2000~5000 cm^2/g である水硬性粉体。

10

【請求項 4】

グリセリンモノ酢酸エステルとN-メチルジエタノールアミンとを含有する水硬性化合物用の粉砕助剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粉砕助剤を用いて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関する。

【背景技術】

20

【0002】

水硬性化合物、例えばポルトランドセメントクリンカ、高炉スラグ等を粉砕して種々の水硬性粉体が製造されている。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クリンカに適量の石膏を加え、粉砕して製造される。その際、水硬性化合物の粉砕効率を高めるために、ジエチレングリコールやトリエタノールアミンなどの粉砕助剤が用いられている。粉砕工程においては、得られる水硬性粉体を用いた硬化体の強度を低下させることなく、水硬性化合物をできるだけ能率良く所望の粒径にすることが望ましい。

【0003】

粉砕助剤として例えば、特許文献 1 には、クリンカの粉砕効率、及びセメントの硬化時の圧縮強度を向上させることを目的として、クリンカを粉砕するに際し、グリセリンモノ酢酸エステル（モノアセチン）を、クリンカ 100 重量部に対し 0.05~0.50 重量部を添加して粉砕するセメントの製造方法が開示されている。

30

【0004】

また特許文献 2 には、ハンドリング性のよい顆粒化した超微粒子を用いて物性改善効果を十分に確保することができる高強度セメントの製造方法を提供することを目的として、クリンカを粉砕するに際し、クリンカ 100 重量部に、粒径 1 μm 以下の超微粒子からなる粒径 2 mm 未満の顆粒状物質 50 重量部以下と、粉砕助剤とを添加して粉砕する高強度セメントの製造方法が開示されており、前記粉砕助剤として、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類及びジエチレングリコール等のグリコール類が挙げられている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】 米国特許第 2203809 号明細書

【特許文献 2】 特開平 5-147984 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、水硬性粉体の生産性の向上、コンクリート二次製品の生産性向上及びコ

50

ンクリート硬化体の強度向上等の理由により、水硬性粉体の製造方法では、水硬性化合物の粉碎性と得られる水硬性粉体を用いた水硬性組成物の硬化時の圧縮強度の双方において、さらなる向上が望まれる。

【0007】

本発明の課題は、水硬性化合物の粉碎効率が良いこと、即ち、所望の粒径に到達するまでの時間を短縮することができること、及び得られる水硬性組成物の硬化時の圧縮強度（24時間及び7日）を向上させるセメント等の水硬性粉体が得られることを両立する水硬性粉体の製造方法を提供することである。例えば、24時間後の硬化時の圧縮強度は、例えばコンクリート二次製品の生産サイクルに関連する脱型可能な時間の指標となり、7日後の硬化時の圧縮強度は、例えばコンクリート硬化体が最終的に到達する硬化強度に関連する指標となる。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、グリセリンモノ酢酸エステルと、N-メチルジエタノールアミンとを、粉碎助剤として併用することで、水硬性化合物の粉碎性と水硬性組成物の硬化時の圧縮強度の双方が大きく向上することを見出した。

【0009】

本発明は、グリセリンモノ酢酸エステルとN-メチルジエタノールアミンとの存在下で、水硬性化合物を粉碎する工程を有する、水硬性粉体の製造方法に関する。

【0010】

また、本発明は、上記本発明の製造方法で得られた水硬性粉体であって、ブレン比表面積測定法により測定された比表面積（以下、ブレン値という）が $2000 \sim 5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ である水硬性粉体に関する。

20

【0011】

また、本発明は、グリセリンモノ酢酸エステルとN-メチルジエタノールアミンとを含む水硬性化合物用の粉碎助剤に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、グリセリンモノ酢酸エステル（モノアセチン）とN-メチルジエタノールアミンとを併用することで、水硬性化合物の粉碎効率が良いこと、即ち、所望の粒径に到達するまでの時間を短縮することができること、及び得られる水硬性組成物の硬化時の圧縮強度を向上させるセメント等の水硬性粉体が得られることを両立する水硬性粉体の製造方法が提供される。

30

【発明を実施するための形態】

【0013】

粉碎助剤により粉碎性が向上する理由は2つあると考えられる。第1の理由は被粉碎物の静電氣的な凝集（アグロメレーション）を抑制する点、第2の理由は空気中の水分、粉碎助剤の希釈水、添加する二水石こう結晶水からの脱水等による水分を介して被粉碎粒子同士が凝集する液架橋を抑制する点である。

【0014】

本発明の効果を発現する機構は不明であるが、以下の様に推定される。すなわち、本発明に係る、グリセリンモノ酢酸エステルとN-メチルジエタノールアミンとを、水硬性化合物を粉碎する際に存在させることで、従来の粉碎助剤と比較して、より短時間で所望の粒径にまで粉碎することができる。グリセリンモノ酢酸エステルとN-メチルジエタノールアミンは、被粉碎物の破断面に対する被覆面積が異なるので、これらの化合物を併用することで、相補的に隙間を埋め、より隙間無く被粉碎物の破断面に分子が配列することが可能となると推定される。また、グリセリンモノ酢酸エステルとN-メチルジエタノールアミンはいずれも疎水性のメチル基を有しており、適度な間隔でメチル基を被粉碎物表面から外側に配向させることで、水分による液架橋の抑制がより効果的に発揮されるものと推定される。より隙間の無い被粉碎物の破断面の被覆と、被粉碎物表面から外側に向かっ

40

50

て配向されたメチル基（疎水基）により、静電気的なアグロメレーションと、水分による液架橋の双方が抑制され、粉碎効率が良好になるものと推定される。

【0015】

一方、水硬性組成物の硬化時の圧縮強度の向上に関して、接水から24時間の初期圧縮強度を向上させるためには、水和生成物内の空隙率の減少と、水和生成物を構成する結晶構造の緻密化が効果的であると推定される。また、この結晶構造は長期に渡って続くセメント水和組成物内の水和反応の土台となるため、その後の水和結晶構造、ひいてはセメントの接水から7日以上での圧縮強度にも影響すると推定される。

【0016】

本発明に係るグリセリンモノ酢酸エステルが、セメント水和系中において、加水分解を起こすことで、グリセリンと酢酸が生成する。そして、グリセリンはセメントに含まれる各鉱物である C_3A 、 C_4AF と石こうからなる水和生成物であるエトリンガイトの生成を促進し、酢酸はセメント水和水のpHを徐々に低下させることにより、エトリンガイトと C_3A からなる水和生成物であるモノサルフェートの生成を促進すると考えられる。エトリンガイトはその長い針状結晶の絡み合いによりセメント水和生成物内の空隙率を大きく減少させ、モノサルフェートはその緻密な六角板結晶の積層によりセメント水和生成物を構成する結晶構造の緻密性を大きく向上させる。これらのセメント水和物がより効率的に生成することで、セメントの接水から24時間後及び7日後の圧縮強度が向上すると推定される。

【0017】

また、N-メチルジエタノールアミンは、適度なカルシウムイオン捕捉能（ $pKCa$ ）を有するアルカノールアミン骨格により、石こうの溶解を促進し、エトリンガイトの生成を促進する。この石こうの溶解促進作用は、先に述べたグリセリンモノ酢酸エステル由来のグリセリンのエトリンガイト生成促進作用と相乗的に働くものと考えられる。エトリンガイトの効率的な生成反応によって、続くモノサルフェートの生成反応も早期に開始され、セメントの接水から24時間までにおける生成量が増加する。この時、先に述べたグリセリンモノ酢酸エステル由来の酢酸のモノサルフェート生成促進作用も相乗的に働くものと考えられる。これらの作用が相乗的に働いた結果、セメント水和水内の空隙率の低下と緻密性の向上がより効率的に達成され、セメントの接水から24時間後及び7日後の圧縮強度が向上すると推定される。

【0018】

本発明に係るグリセリンモノ酢酸エステルは市販品を用いることができる。分子内のエステル基の数が多いうグリセリンジ酢酸エステル及びグリセリントリ酢酸エステルでは、水硬性化合物の粉碎性の向上及び圧縮強度の向上が劣る傾向がある。

【0019】

水硬性化合物の粉碎時には、水を添加してグリセリンモノ酢酸エステルを含む液の粘度を調整することができる。また、本発明により製造された水硬性粉体を水と混合して水硬性組成物を調製する際の水との混合性にも優れている。

【0020】

本発明に係るN-メチルジエタノールアミンは、市販品を用いることができる。N-メチルジエタノールアミンは、水への溶解性を高める観点から、塩として使用することができる。塩としては、硫酸塩、酢酸塩、塩化物塩、ギ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、水酸化物塩及びそれらの混合物から選択した塩の混合物が挙げられる。N-メチルジエタノールアミンの水溶性を向上することで、取扱い性に優れたものとすることができる。なお、本発明に係るアルカノールアミンを塩として使用する場合、後述の使用量等の重量は、塩の重量そのものではなく、アミン換算の重量、すなわちN-メチルジエタノールアミンに換算した重量を使用する。

【0021】

本発明では、グリセリンモノ酢酸エステルとN-メチルジエタノールアミンの重量比は、水硬性化合物の粉碎性の向上及び得られる水硬性組成物の硬化時の圧縮強度の向上、以

上2つの観点から、グリセリンモノ酢酸エステル／N－メチルジエタノールアミンの重量比は、2／8～8／2が好ましく、3／7～7／3がより好ましく、4／6～6／4が更に好ましく、4．5／5．5～5．5／4．5がより更に好ましい。また、水硬性組成物の硬化時の7日後の圧縮強度の向上の観点から、グリセリンモノ酢酸エステル／N－メチルジエタノールアミンの重量比は、1／9～7／3が好ましく、2／8～7／3がより好ましく、2／8～4／6が更に好ましく、2．5／7．5～3．5／6．5がより更に好ましい。

【0022】

本発明に係るグリセリンモノ酢酸エステル及びN－メチルジエタノールアミンは、通常、その混合物が常温、例えば20℃において、液状であるので、水硬性化合物を粉碎に用いる際の秤量や添加操作等の作業性に優れるものである。グリセリンモノ酢酸エステル及びN－メチルジエタノールアミンは、濃度100重量%の液状として用いることができるが、更に取扱いを容易にする観点から、水溶液として用いても良い。その場合のグリセリンモノ酢酸エステル及びN－メチルジエタノールアミンの水溶液中の濃度は、グリセリンモノ酢酸エステルの水溶液、N－メチルジエタノールアミンの水溶液及びこれらの混合物の水溶液で、30～99重量%が好ましく、40～99重量%がより好ましく、50～99重量%が更に好ましい。該混合物は、そのまま使用する（濃度100%）、又は水溶液として濃度30～99重量%、より40～99重量%、更に50～99重量%で使用するのが好ましい。

【0023】

本発明の水硬性粉体の製造方法では水硬性化合物を粉碎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。

【0024】

また、水硬性粉体に含まれる鉱物として、例えば、セメントでは、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ （ C_3S ：エーライト）、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ （ C_2S ：ビーライト）、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ （ C_3A ：カルシウムアルミネート）、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ （ C_4AF ：カルシウムアルミノフェライト）を含んでおり、水硬性化合物もこれらの成分を含有するものが使用できる。

【0025】

水硬性化合物の粉碎性及び水硬性組成物の硬化体の圧縮強度向上の観点から、得られる水硬性化合物粉体中の C_3A の含有量が好ましくは0．5～9．5重量%、より好ましくは1．0～9．0重量%となるように水硬性化合物の成分を調整することが好ましい。水硬性化合物の C_3S 及び C_2S に対する間隙質としての C_3A を、粉碎後の水硬性粉体中で上記範囲の含有量とするには、例えば、水硬性化合物の製造における焼成工程で、水硬性化合物（例えばクリンカー）の原料を、1250℃以上、好ましくは1300～1450℃、更に好ましくは1350～1450℃で焼成する方法が挙げられる。さらに、水硬性組成物の硬化体の圧縮強度向上の観点から、得られる水硬性粉体中の C_4AF の含有量が、好ましくは11重量%以下、更に好ましくは0．1～10重量%、より更に好ましくは、1～9．5重量%となるように水硬性化合物の成分を調整することが好ましい。水硬性粉体中の C_3A 及び C_4AF の含有量は、実施例に示した各鉱物の定量の方法で測定する。

【0026】

本発明に係るN－メチルジエタノールアミンとグリセリンモノ酢酸エステルの存在下で粉碎性が向上する効果は、前述した機構が推定されるが、 C_3A 等の間隙質の含有量が多くなると、粉碎工程は機械力支配となり、粉碎助剤に用いる化合物の違いによる差が小さ

くなるものと推察される。また、水硬性組成物の硬化の際には、本発明に係るN-メチルジエタノールアミンとグリセリンモノ酢酸エステルの適度なキレート作用により、 C_3A と石膏等との硬化反応を促進すると推定される。

【0027】

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（セメントクリンカとも言い、石膏が入っている場合もある）を予備粉碎し、必要に応じて石膏を加え、仕上粉碎して、ブレーン値 $2000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $2500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する粉体として製造される。本発明に係るグリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンは、前記水硬性化合物、好ましくはクリンカ粉碎の際の粉碎助剤として用いることが好ましい。また、本発明に係るグリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンは、仕上粉碎での粉碎助剤として用いることが好ましい。

【0028】

グリセリンモノ酢酸エステルは、短時間で所望の粒径に粉碎する観点から、粉碎に用いられる原料の水硬性化合物、例えばセメントクリンカ100重量部に対して0.0005~0.1重量部、より0.0025~0.05重量部、更に0.005~0.04重量部、より更に0.010~0.030重量部、より更に0.018~0.025重量部となるように用いることが好ましい。また、グリセリンモノ酢酸エステルは、水硬性組成物の硬化時の24時間後の圧縮強度の向上の観点から、水硬性化合物、例えばセメントクリンカ100重量部に対して0.010~0.030重量部、より0.018~0.025重量部となるように用いることが好ましい。また、グリセリンモノ酢酸エステルは、水硬性組成物の硬化時の7日後の圧縮強度の向上の観点から、水硬性化合物、例えばセメントクリンカ100重量部に対して0.005~0.030重量部、より0.010~0.015重量部となるように用いることが好ましい。また、グリセリンモノ酢酸エステルは、短時間で所望の粒径に粉碎する観点、水硬性組成物の硬化時の24時間後及び7日後の圧縮強度の向上の観点から、粉碎に用いられる原料の水硬性化合物、例えばセメントクリンカ100重量部に対して0.005~0.04重量部、より0.010~0.030重量部、より更に0.010~0.025重量部となるように用いることが好ましい。

【0029】

N-メチルジエタノールアミンは、短時間で所望の粒径に粉碎する観点から、粉碎に用いられる原料の水硬性化合物、例えばセメントクリンカ100重量部に対して0.0005~0.10重量部、より0.0025~0.05重量部、更に0.005~0.04重量部、より更に0.010~0.030重量部、より更に0.015~0.022重量部となるように用いることが好ましい。また、N-メチルジエタノールアミンは、水硬性組成物の硬化時の24時間後圧縮強度の向上の観点から、水硬性化合物、例えばセメントクリンカ100重量部に対して0.010~0.030重量部、より0.015~0.022重量部となるように用いることが好ましい。また、N-メチルジエタノールアミンは、水硬性組成物の硬化時の7日後圧縮強度の向上の観点から、水硬性化合物、例えばセメントクリンカ100重量部に対して0.010~0.035重量部、より0.025~0.030重量部となるように用いることが好ましい。また、N-メチルジエタノールアミンは、短時間で所望の粒径に粉碎する観点、水硬性組成物の硬化時の24時間後及び7日後の圧縮強度の向上の観点から、粉碎に用いられる原料の水硬性化合物、例えばセメントクリンカ100重量部に対して0.005~0.04重量部、より0.010~0.030重量部、より更に0.015~0.030重量部となるように用いることが好ましい。

【0030】

グリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンの合計量は、粉碎に用いられる原料の水硬性化合物、例えばセメントクリンカ100重量部に対して合計の固形分で0.001~0.2重量部、より0.005~0.1重量部、更に0.01~0.08重量部、より更に0.020~0.060重量部、より更に0.033~0.047重

量部となるように用いることが、短時間で所望の粒径に粉碎する観点から好ましい。グリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンの合計量は、水硬性組成物の硬化時の24時間後の圧縮強度の向上の観点から、水硬性化合物、例えばセメントクリンカ100重量部に対して合計の固形分で0.020~0.060重量部、より0.033~0.047重量部となるように用いることが好ましい。また、グリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンの合計量は、水硬性組成物の硬化時の7日後圧縮強度の向上の観点から、水硬性化合物、例えばセメントクリンカ100重量部に対して0.015~0.065重量部、より0.035~0.045重量部となるように用いることが好ましい。また、グリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンの合計量は、短時間で所望の粒径に粉碎する観点、水硬性組成物の硬化時の24時間後及び7日後の圧縮強度の向上の観点から、粉碎に用いられる原料の水硬性化合物、例えばセメントクリンカ100重量部に対して0.010~0.08重量部、より0.020~0.060重量部、より更に0.025~0.055重量部となるように用いることが好ましい。

10

【0031】

グリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンの存在下で粉碎する方法として、水硬性化合物、例えばクリンカを含む原料にグリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンの混合物を添加して行うことが好ましい。添加する方法としては、該混合物、もしくは該混合物と他の成分とを含む混合物を、好ましくは水溶液の状態、滴下、噴霧等により供給する方法が挙げられる。他の成分としては、消泡剤、水、グリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミン以外の公知の粉碎助剤等が挙げられる。水硬性化合物を含む原料への前記混合物の添加は、最終的に使用される全量を一括で添加してもよいし、分割して添加してもよい。また、連続的又は間欠的に供給して添加してもよい。また、グリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンを別々に添加してもよい。

20

【0032】

本発明の水硬性粉体の製造方法では、原料、用途等により、適当な粒径の粉体を得られるよう、粉碎の条件を調整すればよい。得られる水硬性粉体の硬化時の圧縮強度、及び製造コストの観点から、比表面積、すなわち得られた水硬性粉体のブレーン値が2000~5000 cm²/gが好ましく、2500~5000 cm²/gがより好ましく、3000~4000 cm²/gが更に好ましい。比表面積が前記範囲を満たす粉体となるまで、水硬性化合物、例えばクリンカの粉碎を行うことが好ましい。目的のブレーン値は、例えば粉碎時間を調整することにより得ることができる。粉碎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。

30

【0033】

本発明において、水硬性化合物の粉碎に使用される粉碎装置は、特に限定されないが、例えばセメントなどの粉碎で汎用されているボールミルを挙げることができる。該装置の粉碎媒体（粉碎ボール）の材質は、被粉碎物（例えばセメントクリンカの場合、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。

40

【0034】

本発明の製造方法により得られた水硬性粉体は、水硬性組成物の硬化時の圧縮強度の向上の観点から、固形分でグリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンの合計量で水硬性粉体中、0.0005~0.5重量%、より0.0025~0.2重量%、更に0.005~0.1重量%、より更に0.010~0.060重量%、より更に0.015~0.047重量%含有することが好ましい。

【0035】

また、本発明の製造方法により得られた水硬性粉体は、水硬性組成物の硬化体の圧縮強度向上の観点から、水硬性粉体中のC₃Aの含有量が0.5~9.5重量%であることが

50

好ましく、1.0～9.0重量%がより好ましい。更に水硬性組成物の硬化体の圧縮強度向上の観点から、水硬性粉体中の $C_4A\cdot F$ の含有量は1.1重量%以下、更に0.1～1.0重量%、より更に0.1～9.5重量%であることが好ましい。水硬性粉体中の C_3A 及び $C_4A\cdot F$ の含有量は、実施例に示した各鉱物の定量の方法で測定する。

【0036】

本発明に係るグリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンは、水硬性化合物用の粉碎助剤として、水硬性化合物の粉碎に用いられ、粉碎効率が良く、水硬性組成物の圧縮強度を向上させることができる。

【0037】

水硬性化合物用の粉碎助剤として、グリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンを含有する水溶液を用いる場合は、水溶液中のグリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンの濃度が、好ましくは30～99重量%、より好ましくは40～99重量%、更に好ましくは50～99重量%であることが好ましい。グリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンを含有する水溶液を用いる場合は、水硬性化合物の粉碎性と硬性化合物の粉碎に用いる際の秤量や添加操作等の作業性の観点から、水硬性化合物100重量部に対して当該水溶液の水の量が0.001～0.1重量部であることが好ましく、0.001～0.08重量部であることがより好ましく、0.001～0.05重量部であることが更に好ましい。

【0038】

水硬性組成物中の空気量増大現象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、水硬性化合物の粉碎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。

【0039】

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。

【0040】

グリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミンの合計量(a)と消泡剤の量(b)の重量比は、空気量増大現象による強度低下を抑制できる観点から、 $(a)/(b)=99/1\sim 50/50$ が好ましく、より $97/3\sim 60/40$ 、更に $95/5\sim 70/30$ が好ましい。なお、グリセリンモノ酢酸エステル及びN-メチルジエタノールアミン(a)と消泡剤(b)の重量比は有効分(固形分)換算で算出される。

【0041】

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、高炉スラグ、アルミナセメント等のセメント、フライアッシュ、石灰石、石膏等が挙げられる。

【0042】

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24時間後及び7日後の圧縮強度が向上するので、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、24時間後及び7日後の圧縮強度を得ることが出来る、等の利点を有する。

【実施例】

【0043】

(実施例1～8及び比較例1～11)

以下の使用材料を以下の配合量で用いて、一括仕込みし、ボールミルにより粉碎したと

10

20

30

40

50

きの粉碎効率（目標ブレン値までの到達粉碎時間）と、得られたセメントを使用した水硬性組成物の硬化時の圧縮強度試験を以下のように評価した。結果を表1に示す。

【0044】

（1-1）使用材料

- ・クリンカ：成分が、 CaO ：約68%、 SiO_2 ：約25%、 Al_2O_3 ：約4%、 MgO 他：約3%（重量基準）となるように、石灰石、粘土、けい石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碎して得た、普通ポルトランドセメント用クリンカ（3.5mmふるい通過物）
- ・二水石膏： SO_3 量45.93重量%の二水石膏
- ・粉碎助剤：表1参照。

10

【0045】

（1-2）配合量

- ・クリンカ：1000g
- ・二水石膏：52.3g（クリンカ100重量部に対して SO_3 量2.4重量部）
- ・粉碎助剤：表1の化合物を表1で示す重量部。添加するに当たっては50重量%水溶液で使用した。

【0046】

また、上記配合で得られた水硬性粉体中の C_3S 、 C_2S 、 C_3A 及び C_4AF の含有量は、それぞれ49.5重量%、42.2重量%、4.5重量%及び0.2重量%であった。

【0047】

なお、水硬性粉体中の各鉱物の定量は、以下の方法で行った。粉末X線装置として、RINT-2500（（株）リガク製）を用い、測定条件として、ターゲット $\text{CuK}\alpha$ 、管電流40mA、管電圧200kV、走査範囲 $5\sim70^\circ$ 、走査条件はステップ走査、ステップ幅 0.02° 、計数時間2秒に設定した。そして、試料の水硬性粉体2.7gに0.3gの標準物質『 α -コランダム（ Al_2O_3 ）』を添加し、標準物質のピーク面積を基準として、Rietveld解析ソフトにて定量した。Rietveld解析ソフトは（株）リガク製のPDXL Ver.1.8を使用した。

20

【0048】

（1-3）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・1/4）を30個、20mmφ（呼び3/4）を70個の合計100個を使用し、ボールミルの回転数は、35rpmとした。また、粉碎途中で粉碎物を一部排出しサンプリングした。

30

【0049】

（1-4）粉碎到達時間

目標ブレン値を $3300\pm100\text{ cm}^2/\text{g}$ とし、粉碎開始から60分、75分、90分後のサンプルについてブレン値を測定し、目標ブレン値 $3300\text{ cm}^2/\text{g}$ に達する時間をマイクロソフト社製マイクロソフトエクセル2003の二次回帰式により求めた。その時間を最終到達時間（粉碎到達時間）として粉碎を終了し、セメントを得た。セメント中のグリセリン脂肪酸エステル（モノアセチン）とN-メチルジエタノールアミンの合計量は、用いた原材料の量から計算して0.02重量%（実施例7）、0.04重量%（実施例1～6）及び0.08重量%（実施例8）である。なおブレン値の測定は、セメントの物理試験方法（JIS R 5201）に定められるブレン空気透過装置を使用した。この試験での粉碎到達時間の相違は、実機レベルではより大きな差となっており、粉碎時間が短いほど粉碎性に優れることを示す。

40

【0050】

（1-5）圧縮強度試験

【0051】

圧縮強度の測定は、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。用いたセメントは、前記で得られたブレン値

50

3300±100 cm²/gのものである。コンクリート製品や構造物の製造の観点から、圧縮強度は大きいほど望ましい。

【0052】

【表1】

		粉碎助剤				粉碎到達 時間 (相対値)	圧縮強度(相対値)	
		種類	クリンカ 100重量部 に対する 添加量 (重量部)	種類	クリンカ 100重量部 に対する 添加量 (重量部)		24時間後	7日後
基準		—	—	—	—	100	100	100
実施例	1	モノアセチン	0.008	M-DEA	0.032	75	115	115
	2	モノアセチン	0.012	M-DEA	0.028	70	120	120
	3	モノアセチン	0.016	M-DEA	0.024	70	120	115
	4	モノアセチン	0.02	M-DEA	0.02	65	125	115
	5	モノアセチン	0.028	M-DEA	0.012	70	120	115
	6	モノアセチン	0.032	M-DEA	0.008	75	115	110
	7	モノアセチン	0.01	M-DEA	0.01	75	115	110
	8	モノアセチン	0.04	M-DEA	0.04	75	125	115
比較例	1	モノアセチン	0.04	—	—	75	110	100
	2	—	—	DEA	0.04	80	100	100
	3	—	—	M-DEA	0.04	75	110	110
	4	—	—	TEA	0.04	80	110	100
	5	—	—	TiPA	0.04	85	110	110
	6	ジアセチン	0.02	M-DEA	0.02	85	100	100
	7	トリアセチン	0.02	M-DEA	0.02	80	100	100
	8	モノアセチン	0.02	DEA	0.02	80	105	100
	9	モノアセチン	0.02	t-Bu-DEA	0.02	85	100	100
	10	モノアセチン	0.02	TEA	0.02	80	115	105
	11	モノアセチン	0.02	TiPA	0.02	85	110	110

【0053】

- ・モノアセチン：グリセリンモノ酢酸エステル（和光純薬工業（株）製、試薬）
- ・M-DEA：N-メチルジエタノールアミン（日本乳化剤（株）製、アミノアルコールMDA）
- ・TiPA：トリイソプロパノールアミン（和光純薬工業（株）製）
- ・DEA：ジエタノールアミン（シグマアルドリッチ社製）
- ・TEA：トリエタノールアミン（シグマアルドリッチ社製）

- ・ t - B u - D E A (和光純薬工業 (株) 製)
- ・ ジアセチン : (和光純薬工業 (株) 製、試薬)
- ・ トリアセチン : (和光純薬工業 (株) 製、試薬)

【0054】

表1より、グリセリンモノ酢酸エステルとN-メチルジエタノールアミンを併用することで、それぞれを単独で同じ量を用いた時よりも粉碎効率と圧縮強度の両方が大きく向上することがわかる。なお、表1の値はいずれも粉碎助剤を用いない場合を基準値(100)とする相対値である。参考として、基準の粉碎到達時間の絶対値は135分、圧縮強度の絶対値は、24時間後の基準値の平均値(N=10)が12.7 N/mm²、7日後の基準値の平均値(N=10)が34.8 N/mm²であった。

10

【0055】

(実施例9及び比較例12～13)

また、水硬性粉体中のC₃S、C₂S、C₃A、C₄AF及び石膏の含有量が、それぞれ63.1重量%、16.2重量%、8.6重量%、8.5重量%および3.6重量%の水硬性粉体を用いて、実施例1と同様に粉碎到達時間、24時間後及び7日後の圧縮強度を評価した。結果を表2に示した。なお、表2の値はいずれも粉碎助剤を用いない場合を基準値(100)とする相対値である。参考として、基準の粉碎到達時間の絶対値は143分、圧縮強度の絶対値は、24時間後の基準値の平均値(N=10)が11.5 N/mm²、7日後の基準値の平均値(N=10)が40.9 N/mm²であった。

20

【0056】

【表2】

	粉碎助剤				粉碎到達 時間 (相対値)	圧縮強度(相対値)	
	種類	クンカ 100重量部 に対する 添加量 (重量部)	種類	クンカ 100重量部 に対する 添加量 (重量部)		24時間後	7日後
基準	—	—	—	—	100	100	100
実施例9	モノアセチン	0.02	M-DEA	0.02	68	130	121
比較例12	モノアセチン	0.04	—	—	70	125	102
比較例13	—	—	M-DEA	0.04	71	128	117

30

フロントページの続き

- (72)発明者 下田 政朗
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 佐川 桂一郎
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内