

(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 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/148522 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 7/52 (2006.01) *C04B 24/16* (2006.01)
C04B 24/02 (2006.01) *C04B 103/52* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057453
- (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 2013-059900 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013) 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 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 下田政朗 (SHIMODA Masaaki); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 佐川桂一郎 (SAGAWA Keiichiro); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 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 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 中村圭介 (NAKAMURA Keisuke); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 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 - 1 7 - 8、6 F 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDRAULIC POWDER

(54) 発明の名称: 水硬性粉体の製造方法

(57) Abstract: The present invention is a method for producing hydraulic powder having a step for pulverizing a hydraulic compound in the presence of glycerin and hydroxymethanesulfonic acid or a salt thereof.

(57) 要約: 本発明は、グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩との存在下で、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である。



WO 2014/148522 A1

明 細 書

発明の名称：水硬性粉体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、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

[0002] 水硬性組成物の硬化初期の強度、例えば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、J A S S 5 および建設省告示第 1 1 0 号に規定されているが、最小在置期間として気温 1 5 °C 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 2 8 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。このため初期強さを高く発現させることは、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として使用されるが、初期強さの高い強度を発現することは、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る。そして、クリンカー量を削減することは、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2008-542182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。

[0005] 一方、特開平6-199555号公報には、水硬セメント結合剤を含有するセメント組成物の硬化時間を短縮するための、硬化促進剤成分；および硬化促進剤成分の硬化促進性を増加させるのに有効な量で存在するC2ないしC6のグリコール成分よりなる混和剤が開示されている。

[0006] また、特開昭61-117142号公報には、硬化促進されたセメント組成物として、ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム及びチオシアン酸ナトリウムを含むセメント組成物が開示されている。

[0007] また、EP-A1731491号公報はUS-A 2008/0308013に対応し、亜硝酸カルシウムと蟻酸化合物を含み、硬化時間を促進するセメント組成物が開示されている。

発明の要約

[0008] 本発明は、グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩との存在下で、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関する。

[0009] また、本発明は、グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩とを含有し、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の質量比（グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩）が、5／95以上、55／45以下である、水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物に関する。

さらに、本発明は、上記水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物を、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計で、水硬性化合物100質量部に対して、0.001質量部以上、0.100質量部以下、存在させ

て、水硬性化合物を粉砕し水硬性粉体を得る、水硬性粉体の硬化体の強度向上方法に関する。

さらに、本発明は、上記水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物の、水硬性化合物の粉砕時の添加剤としての使用に関する。

さらに、本発明は、上記水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物の、水硬性化合物を粉砕して得られる水硬性粉体の硬化体の強度向上のための使用に関する。

発明の詳細な説明

[0010] 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、水硬性化合物の粉砕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、とりわけ初期強度の双方において、さらなる向上が望まれる。

[0011] 本発明は、水硬性化合物の粉砕性を阻害することなく、初期強度の高い硬化体を得られる水硬性粉体の製造方法を提供する。

[0012] 本発明によれば、水硬性化合物の粉砕性を阻害することなく、初期強度の高い硬化体を得られる水硬性粉体の製造方法が提供される。本発明によれば、水硬性化合物を粉砕するときに上記添加剤組成物を添加する。

[0013] 本発明の水硬性粉体の製造方法は、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の存在下において、水硬性化合物を粉砕することに特徴を有し、水硬性化合物の粉砕性を阻害することなく、得られる水硬性組成物の硬化時の圧縮強度、特に初期強度を向上させるという効果を奏する。このような効果を奏する理由は定かではないが、以下のように考えられる。

[0014] 本発明では、水硬性化合物の粉砕時にグリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩が存在することで、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩がグリセリンの粉砕効果を阻害せず、グリセリン同様、粉砕により生じる水硬性粉体表面を被覆することで、水硬性粉体の凝集を抑制するため、粉砕性を阻害しないものと推定される。

[0015] 粉砕後の水硬性粉体から水硬性組成物を調製した場合、本発明のヒドロキ

シメタンスルホン酸は、適度なキレート作用により水硬性粉体の鉱物の一成分である C_3S （エーライト）の水和生成物、例えば水酸化カルシウム等の結晶成長に作用することで結晶を微粒化すると推定される。また、グリセリンは、適度なキレート作用により水硬性粉体の鉱物成分である C_3A （カルシウムアルミネート）や C_4AF （カルシウムアルミノフェライト）のイオン溶出を促進すると推定される。さらに混合材（高炉スラグやフライアッシュなど）を含有する場合には、ヒドロキシメタンスルホン酸が混合材のイオン溶出を促進すると推定される。本発明では、ヒドロキシメタンスルホン酸とグリセリンが共存することで、 C_3S および混合材および C_3A や C_4AF からのそれぞれの溶出イオンが複合化し、ポーラスな結晶構造の水和生成物となるために、水硬性粉体表面への水の進入が維持され、水和反応が阻害されることなく継続して進行するため、接水から3日後の圧縮強度を向上させると推定される。さらにこれら両者を粉砕時に存在させることで、水硬性粉体の表面近傍に存在することとなり、各鉱物や混合材に対して効率的に水和反応を促進し、水硬性化合物に対し非常に少ない添加量でも水和率向上効果、ひいては硬化体の初期強度向上効果が発現するものと推定される。

[0016] グリセリンは、市販品を用いることができる。グリセリンとしては、市販品の精製グリセリン、例えば、ヤシ由来の油脂のエステル交換で得られたグリセリンを用いることができる。水硬性組成物の必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、精製グリセリンが好ましい。

[0017] グリセリンの存在量は、粉砕に用いられる原料の水硬性化合物100重量部に対して、水硬性化合物の粉砕性及び初期強度の観点から、好ましくは0.0005質量部以上、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0.005質量部以上、より更に好ましくは0.010質量部以上であり、そして、粉砕時の添加剤コストの観点から、好ましくは0.040質量部以下、より好ましくは0.035質量部以下、更に好ましくは0.020質量部以下、より更に好ましくは0.016質量部以下である。

- [0018] ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩は、市販品を用いることができる。塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩が挙げられ、水硬性組成物の必要な強度に達するまでの時間を短縮する観点から、アルカリ金属塩が好ましい。アルカリ金属塩としてはナトリウム塩及びカリウム塩が挙げられ、アルカリ土類金属塩としてはカルシウム塩が挙げられ、入手の容易性の観点からナトリウム塩が好ましい。
- [0019] ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の存在量は、粉砕に用いられる原料の水硬性化合物 100 重量部に対して、水硬性化合物の粉砕性及び初期強度の観点から、好ましくは 0.0005 質量部以上、より好ましくは 0.001 質量部以上、更に好ましくは 0.005 質量部以上、より更に好ましくは 0.010 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、粉砕時の添加剤コストの観点から、好ましくは 0.060 質量部以下、より好ましくは 0.050 質量部以下、更に好ましくは 0.030 質量部以下、より更に好ましくは 0.024 質量部以下である。
- [0020] グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計の存在量は、粉砕に用いられる原料の水硬性化合物 100 重量部に対して、0.001 質量部以上、0.100 質量部以下が好ましい。この存在量は、水硬性化合物の粉砕性及び初期強度の観点から、好ましくは 0.001 質量部以上、より好ましくは 0.004 質量部以上、更に好ましくは 0.010 質量部以上、より更に好ましくは 0.020 質量部以上、より更に好ましくは 0.030 質量部以上であり、そして、粉砕時の添加剤コストの観点から、好ましくは 0.100 質量部以下、より好ましくは 0.085 質量部以下、更に好ましくは 0.050 質量部以下、より更に好ましくは 0.040 質量部以下である。
- [0021] この量は、水硬性化合物を粉砕する工程で存在させる、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計の全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、後述するような目標とするブレーン値に到達するまでに存在させるグリセリンとヒドロキシメタ

ンスルホン酸又はその塩の合計の全量に基づくものである。

[0022] また、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の質量比（グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩）は、5／95以上、55／45以下が好ましい。この質量比は、水硬性化合物の粉碎性および初期強度の観点から、より好ましくは10／90以上、更に好ましくは15／85以上、より更に好ましくは25／75以上、より更に好ましくは35／65以上であり、そして、より好ましくは50／50以下、初期強度の観点から、更に好ましくは45／55以下である。

[0023] グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩とを存在させて粉碎を行うには、水硬性化合物、例えばクリンカーを含む原料に、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩とを添加して行うことが好ましい。添加する方法としては、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩とを含有する液状物、好ましくは水溶液を、滴下、噴霧等により供給する方法が挙げられる。グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩は、それぞれを液状物、好ましくは水溶液として別々に水硬性化合物に添加しても良いし、両者を混合した後に水硬性化合物に添加してもよい。他の成分としては、消泡剤、水等が挙げられる。水硬性化合物を含む原料へのグリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の添加もしくはグリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩及びその他の成分の添加は、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添加してもよい。

[0024] 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、クリンカーに代表される水と反応して硬化する性質をもつ物質と、フライアッシュや高炉スラグなどに代表される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の両者をいう。水と反応して硬化する性質をもつ物質としては、アルカリ土類金属の酸化物、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 ZnO などの酸

化物が挙げられる。これらは、一般に、常温又は水熱条件下で水和物を形成する。例えば、クリンカーでは、成分として $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (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) を含んでいる。また、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としては、例えば、ポゾラン作用のあるもの（フライアッシュ、シリカフューム、火山灰、珪酸白土）や、潜在水硬性のあるもの（高炉スラグ）などが挙げられる。本発明では、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を「混合材」と定義する。混合材としては、フライアッシュ、高炉スラグ及びシリカフュームから選ばれる１種以上が好ましく、フライアッシュ及び高炉スラグから選ばれる１種以上がより好ましい。

[0025] 水硬性化合物は、水やアルカリ物質と反応して硬化する性質をもつ物質を含有するものが好ましく、更に、水と反応して硬化する性質をもつ物質、なかでもクリンカーと、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種以上の混合材〔以下、混合材（a）という〕とを含有するものが好ましい。混合材（a）の含有量は、３日強度における無添加からの強度向上率の観点から、水硬性化合物中、好ましくは８質量％以上、より好ましくは２５質量％以上、更に好ましくは４０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６０質量％以下である。この含有量の残余は、水と反応して硬化する性質をもつ物質であることが好ましい。従って、前記混合材（a）を含有する水硬性化合物は、クリンカーなどの水と反応して硬化する性質をもつ物質の含有量が、水硬性化合物中、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９２質量％以下、より好ましくは７５質量％以下、更に好ましくは６０質量％以下で

ある。また、クリンカーなどの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前記混合材（a）との合計の含有量は、水硬性化合物中、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上、そして100質量%以下が好ましく、100質量%であってもよい。本発明の製造方法は、混合セメント（例えばJIS R 5211～5213）の製造方法として好適である。

[0026] 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、予備粉砕し、適量の石膏を加え、仕上粉砕して、所定の比表面積、例えばブレン値 $2500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上、又はBET比表面積 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する粉体として製造される。クリンカーと前記混合材とを共に用いて同様に混合材を含有する水硬性粉体を製造することができる。

[0027] 本発明の水硬性粉体の製造方法では、原料、用途（セメントの強さクラス）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、水硬性化合物がセメントクリンカーのような水と反応して硬化する性質をもつ物質単独の場合、ブレン値が、好ましくは $2500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $3000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上、そして、好ましくは $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $4000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下となるまで、水硬性化合物の粉砕を行うことが好ましい。また、水硬性化合物がセメントクリンカーのような水と反応して硬化する性質をもつ物質と混合材とを含有する場合、水硬性化合物の密度（比重）が不明でブレン値の測定が困難となることがある。この場合は、BET比表面積で代用することができる。BET比表面積とは、窒素（ N_2 ）などの気体粒子を固体粒子に吸着させ、吸着した量から表面積を測定する気体吸着法である。具体的には、圧力Pと吸着量Vとの関係からBET式（Brunauer, Emmet and Teller's equation）によって、単分子吸着量VMを測定することで、比表面積が求められるものである。セ

メントクリンカーのような水と反応して硬化する性質をもつ物質を含有する水硬性化合物を粉砕する場合、好ましくはセメントクリンカーのような水と反応して硬化する性質をもつ物質と混合材とを含有する水硬性化合物を粉砕する場合、BET比表面積が、好ましくは $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、そして、好ましくは $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の粉体となるまで、水硬性化合物の粉砕を行うことが好ましい。目的の比表面積は、ブレン値、BET比表面積、何れの場合でも、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比表面積が大きくなり、短くすると比表面積が小さくなる傾向がある。

[0028] 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、一般に入手可能な市販品では、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。

[0029] 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、グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩と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、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。すなわち粉砕効率が良く、また、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。

[0030] 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。

[0031] 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、なかでも初期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（JIS R 5210）、高炉セメント（JIS R 5211）、シリカセメント（JIS R 5212）、フライアッシュセメント（JIS R 5213）、アルミナセメント等が挙げられ、混合材が一定の割合で混合された、混合セメントが好ましい。

[0032] 本発明の製造方法により得られた水硬性粉体は、コンクリート等の水硬性組成物に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は、例えば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日後といった初期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、シリカフューム、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。

[0033] また、水硬性化合物の粉砕時の作業性を向上させる観点から、グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩とを含有し、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の質量比（グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩）が、5／95以上、55／45以下である、水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物を、水硬性化合物の粉砕時の添加剤として用いることができる。水硬性粉体用強度向上剤組成物は、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の質量比（グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩）は、前述の比率の範囲であることが好ましい。また、水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物の水硬性化合物を粉砕して得られる水硬性粉体を、この水硬性粉体の硬化体の強度向上のために用いることができ

る。なお、水硬性粉体の硬化体とは、水硬性粉体と水を含む材料で調製した水硬性組成物の硬化体のことである。

[0034] 水硬性粉体用強度向上剤組成物は、添加操作等の作業性を向上する観点から、形態が液体組成物であることが好ましい。水硬性粉体用強度向上剤組成物の形態が液体組成物とするために溶媒を含有することができる。溶媒としては水が好ましい。溶媒の含有量は、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、そして、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは80質量%以下、より更に好ましくは70質量%以下、より更に好ましくは60質量%以下である。また、水硬性粉体用強度向上剤組成物は消泡剤等の他の添加剤を含有してもよい。

[0035] 水硬性粉体用強度向上剤組成物中のグリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計量は、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、更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは40質量%以上、そして、添加操作等の作業性の観点から、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。

[0036] 本発明の水硬性粉体用強度向上剤組成物は、水硬性化合物の粉砕時に、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩のそれぞれ量及びそれらの合計量が、前述の存在量になるように水硬性組成物に添加することが好ましい。

[0037] 本発明の態様を以下に例示する。

<1> グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩との存在下で、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。

[0038] <2> グリセリンの存在量が、水硬性化合物100重量部に対して、好ましくは0.0005質量部以上、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0.005質量部

以上、より更に好ましくは0.010質量部以上であり、そして、好ましくは0.040質量部以下、より好ましくは0.035質量部以下、更に好ましくは0.020質量部以下、より更に好ましくは0.016質量部以下である、前記<1>記載の水硬性粉体の製造方法。

[0039] <3> ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の存在量が、水硬性化合物100重量部に対して、好ましくは0.0005質量部以上、より好ましくは0.001質量部以上、更に好ましくは0.005質量部以上、より更に好ましくは0.010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、好ましくは0.060質量部以下、より好ましくは0.050質量部以下、更に好ましくは0.030質量部以下、より更に好ましくは0.024質量部以下である、前記<1>又は<2>記載の水硬性粉体の製造方法。

[0040] <4> グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計の存在量が、水硬性化合物100重量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.004質量部以上、更に好ましくは0.010質量部以上、より更に好ましくは0.020質量部以上、より更に好ましくは0.030質量部以上であり、そして、0.100質量部以下、より好ましくは0.085質量部以下、更に好ましくは0.050質量部以下、より更に好ましくは0.040質量部以下である、前記<1>～<3>のいずれかに記載の水硬性粉体の製造方法。

[0041] <5> グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の質量比（グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩）が、好ましくは5／95以上、より好ましくは10／90以上、更に好ましくは15／85以上、より更に好ましくは25／75以上、より更に好ましくは35／65以上であり、そして、55／45以下、好ましくは50／50以下、更に好ましくは45／55以下である、前記<1>～<4>のいずれかに記載の水硬性粉体の製造方法。

[0042] <6> 水硬性化合物が、水と反応して硬化する性質をもつ物質と、高炉ス

ラグ、フライアッシュ及びシリカフェームからなる群から選ばれる１種以上の混合材とを含有し、

前記水と反応して硬化する性質をもつ物質の含有量が、水硬性化合物中、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９２質量％以下、より好ましくは７５質量％以下、更に好ましくは６０質量％以下であり、

前記混合材の含有量が、水硬性化合物中、好ましくは８質量％以上、より好ましくは２５質量％以上、更に好ましくは４０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６０質量％以下である、

前記＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の水硬性粉体の製造方法。

[0043] ＜７＞ 前記水と反応して硬化する性質をもつ物質と混合材の合計の含有量が、水硬性化合物中、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、そして１００質量％以下である、更に１００質量％である、前記＜６＞記載の水硬性粉体の製造方法。

[0044] ＜８＞ 水硬性化合物が、水と反応して硬化する性質をもつ物質と混合材とを含有し、ＢＥＴ比表面積が、好ましくは０．８ｍ²/ｇ以上、より好ましくは１．２ｍ²/ｇ以上、そして、好ましくは３．０ｍ²/ｇ以下、より好ましくは２．５ｍ²/ｇ以下の粉体となるまで、水硬性化合物の粉碎を行う、前記＜６＞又は＜７＞記載の水硬性粉体の製造方法。

[0045] ＜９＞ 粉碎に使用される粉碎装置がボールミルであり、粉碎ボールの材質が、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から選ばれる１種以上である、前記＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の水硬性粉体の製造方法。

[0046] ＜１０＞ グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩とを含有し、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の質量比（グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩）が、５／９５以上、５５／４５以下である、水硬性化合物の粉碎用添加剤組成物。

- [0047] < 1 1 > 形態が液体組成物である、前記< 1 0 >記載の水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物。
- [0048] < 1 2 > 溶媒、好ましくは水を含有し、溶媒の含有量が、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95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70質量%以下、より更に好ましくは60質量%以下である、前記< 1 1 >記載の水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物。
- [0049] < 1 3 > 水硬性粉体用強度向上剤組成物中のグリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計量が、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは40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60質量%以下である、前記< 1 0 >～< 1 2 >のいずれかに記載の水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物。
- [0050] < 1 4 > 上記水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物を添加して、水硬性化合物を粉砕し水硬性粉体を得る、水硬性粉体の硬化体の強度向上方法。
- [0051] < 1 5 > 上記水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物を、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計で、水硬性化合物100質量部に対して、0.001質量部以上、0.100質量部以下、存在させて、水硬性化合物を粉砕し水硬性粉体を得る、水硬性粉体の硬化体の強度向上方法。
- [0052] < 1 6 > グリセリンの存在量が、水硬性化合物100重量部に対して、0.0005質量部以上、0.040質量部以下である、前記< 1 4 >又は< 1 5 >に記載の水硬性粉体の硬化体の強度向上方法。
- [0053] < 1 7 > ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の量が、水硬性化合物100重量部に対して、0.0005質量部以上、0.060質量部以下である、前記< 1 4 >～< 1 6 >のいずれかに記載の水硬性粉体の硬化体の強度向上方法。

[0054] <18> 水硬性化合物が、水と反応して硬化する性質をもつ物質と、高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカフェームからなる群から選ばれる1種以上の混合材とを含有し、前記水と反応して硬化する性質をもつ物質の含有量が、水硬性化合物中、20質量%以上、92質量%以下であり、前記混合材の含有量が、水硬性化合物中、8質量%以上、80質量%以下である、前記<14>~<17>のいずれかに記載の水硬性粉体の硬化体の強度向上方法。

[0055] <19> 水硬性化合物のBET比表面積が、 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の粉体となるまで、水硬性化合物の粉砕を行う、前記<14>~<18>のいずれかに記載の水硬性粉体の硬化体の強度向上方法。

[0056] <20> 上記水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物の水硬性化合物の粉砕時の添加剤としての使用。

[0057] <21> 上記水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物の水硬性化合物を粉砕して得られる水硬性粉体の硬化体の強度向上のための使用。

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。

[0058] (1) 水硬性化合物

クリンカー、二水石膏、混合材を混合した、混合材含有量の異なる下記の水硬性化合物を用いた。

- ・混合材含有量0質量%の水硬性化合物：クリンカー95質量%、二水石膏5質量%を混合した。

- ・混合材含有量5質量%の水硬性化合物：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%を混合した。

- ・混合材含有量10質量%の水硬性化合物：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%を混合した。

- ・混合材含有量30質量%の水硬性化合物：クリンカー67質量%、二水石

膏 3 質量%、高炉水砕スラグ 1 5 質量%、フライアッシュ 1 5 質量%を混合した。

・混合材含有量 4 7 質量%の水硬性化合物：クリンカー 5 0 質量%、二水石膏 3 質量%、高炉水砕スラグ 2 5 質量%、フライアッシュ 2 2 質量%を混合した。

・混合材含有量 7 0 質量%の水硬性化合物：クリンカー 2 8 質量%、二水石膏 2 質量%、高炉水砕スラグ 3 5 質量%、フライアッシュ 3 5 質量%を混合した。

[0059] クリンカー、二水石膏は、高炉水砕スラグ、フライアッシュは、下記のものである。

・クリンカー：成分が、 CaO ：約 6 5 %、 SiO_2 ：約 2 2 %、 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. 5 mmふるい通過物）

・二水石膏：試薬特級、和光純薬工業株式会社製

・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もの（3. 5 mmふるい通過物）、表中、「S l a g」と表記した。

・フライアッシュ：市販品、中部電力株式会社製、表中、「F A」と表記した。

[0060] （2）水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物の調製

表 1 ～ 5 に示した混合比率でグリセリン及びヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムを混合し、固形分濃度（有効分濃度）が 5 0 質量%水溶液になるよう水を加えて濃度を調製した。いずれの粉砕用添加剤組成物も濁り等はなく、均一な水溶液が得られた。なお、グリセリン、ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムは以下のものである。

・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

・ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム：東京化成工業株式会社製

[0061] (3) 水硬性粉体のBET比表面積の測定

BET比表面積の測定は、Macorb 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。

[0062] (4) 水硬性組成物の調製及び圧縮強度試験

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)に従って水硬性組成物を調製した。得られた水硬性組成物の圧縮強度を、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)に従って評価した。

[0063] <実施例1及び比較例1>

混合材含有量47質量%の水硬性化合物600gに、表1で示した添加剤を、粉砕用添加剤組成物の形態で表1に示した量で添加し、添加剤の存在下で、ボールミルで粉砕して水硬性粉体を製造した。

[0064] ボールミルは、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、30mmφアルミナボールを35個の合計175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、38分粉砕後のBET比表面積を測定した。

[0065] 38分粉砕後に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1に示した。

[0066] 比較例1-1は、水硬性粉体の製造時(粉砕時)には、グリセリン及びヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムのいずれも添加せず、比較例1-2は、粉砕後に表に示す所定量の添加剤を粉砕用添加剤組成物の形態でモルタル

調製時の練り水に添加した。また、比較例 1－3 は、水硬性粉体の製造時（粉砕時）には、グリセリンのみを水溶液の形態で添加し、比較例 1－4 は、水硬性粉体の製造時（粉砕時）には、ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムのみを 50 質量％水溶液の形態で添加した。また、比較例 1－5 及び比較例 1－6 は、ヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムに代えて、特開平 6－199555 号公報に記載された硬化促進剤成分である、重亜硫酸ナトリウム又は硝酸カルシウムを、粉砕用添加剤組成物の形態で粉砕時に用いた。

[0067]

[表1]

	添加剤：粉碎時に添加				粉碎性 38分 BET 比表面積 (m ² /g)	添加剤：粉碎後に添加				圧縮強度(N/mm ²)		効果(相対値*)	
	グリセリン (Gly)	ヒドロキシタン スルホン酸Na (HMS)	Gly/HMS	Gly + HMS		グリセリン (Gly)	ヒドロキシタン スルホン酸Na (HMS)	Gly/HMS	Gly + HMS	3日後	28日後	粉砕性	圧縮強度
	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)	質量比	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)	水硬性化合物 100質量部 に対する 添加量 (質量部)	質量比	水硬性化合物 100質量部 に対する 添加量 (質量部)				
比較例1-1	-	-	-	-	1.34	-	-	-	-	13.7	41.5	100	100
実施例1-1	0.008	0.012	40/60	0.020	1.42	-	-	-	-	15.7	43.4	106	115
比較例1-2	-	-	-	-	1.34	0.008	0.012	40/60	0.020	13.9	41.6	100	101
比較例1-3	0.020	0	100/0	0.020	1.43	-	-	-	-	13.2	41.5	107	96
比較例1-4	0	0.020	0/100	0.020	1.30	-	-	-	-	14.0	41.2	97	102
比較例1-5	0.008	重亜硫酸Na 0.012	40/60	0.020	1.37	-	-	-	-	13.4	41.8	102	98
比較例1-6	0.008	相隣Ca 0.012	40/60	0.020	1.37	-	-	-	-	13.2	41.9	102	96

[0068] *比較例1-1の結果を100とする相対値

[0069] 表 1 中、比較例 1－2 のように、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムとを粉砕後に添加剤として水硬性粉体に加えても、3 日強度は大幅には向上しない。一方、実施例 1－1 では、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムの両方を、水硬性化合物の粉砕時に存在させることで、少量の添加で、粉砕性が良好となり、且つ 3 日強度に優れた硬化体を得られる水硬性粉体が製造できることがわかる。よって、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムの添加時期による効果の相違が明らかである。

[0070] <実施例 2 及び比較例 2>

実施例 1－1 において、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムの合計量が、水硬性化合物 100 質量部に対して 0.080 質量部となるように添加した以外は、実施例 1－1 と同様に実験を行った。また比較例 1－2 と同様に、比較例 2－1、比較例 2－2 も粉砕後に表に示す所定量の添加剤を粉砕用添加剤組成物の形態でモルタル調製時の練り水に添加した。結果を表 2 に示した。

[0071]

[表2]

	添加剤：粉碎時に添加				粉碎性 38分 BET 比表面積 (m^2/g)	添加剤：粉碎後に添加				圧縮強度(N/mm^2)		効果(相対値*)	
	グリセリン (Gly)	ヒドロキシメタ スルホン酸Na (HMS)	Gly/HMS	Gly + HMS		グリセリン (Gly)	ヒドロキシメタ スルホン酸Na (HMS)	Gly/HMS	Gly + HMS	3日後	28日後	粉砕性	圧縮強度 3日後 28日後
	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)	質量比	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)	水硬性化合物 100質量部 に対する 添加量 (質量部)	質量比	水硬性化合物 100質量部 に対する 添加量 (質量部)				
比較例1-1	-	-	-	-	1.34	-	-	-	-	13.7	41.5	100	100
実施例2-1	0.032	0.048	40/60	0.080	1.48	-	-	-	-	15.9	43.7	110	116
比較例2-1	-	-	-	-	1.34	0.032	0.048	40/60	0.080	14.2	41.8	100	104
比較例2-2	-	-	-	-	1.34	0.060	0.090	40/60	0.150	15.2	42.2	100	111
													102

[0072] *比較例1-1の結果を100とする相対値

[0073] 表2の結果からも、実施例2-1のように、グリセリンとヒドロキシメタ

ンスルホン酸ナトリウムの両方を、水硬性化合物の粉砕時に存在させることで、少量の添加で、粉砕性が良好となり、且つ 3 日強度に優れた硬化体が得られる水硬性粉体が製造できることがわかる。

[0074] <実施例 3 ～ 7 及び比較例 3 ～ 7 >

実施例 1 - 1 において、混合材の含有量が異なる水硬性化合物を用いた以外は、実施例 1 - 1 と同様に実験を行った。また比較例も同様に、粉砕後に粉砕用添加剤組成物の形態でモルタル調製時の練り水に添加した。結果を表 3 に示した。表 3 には、実施例 1 - 1、比較例 1 - 1、1 - 2 の結果も併記した。

[0075]

[表3]

	水硬性化合物中の混合材の含有量(重量%)	添加剤・粉砕時に添加			粉砕性 38分 粉砕後の BET 比表面積 (m ² /g)	添加剤・粉砕後に添加			圧縮強度(N/mm ²)		効果(相対値*)	
		グリセリン (Gly)	ヒトキシタン スルホン酸Na (HMS)	Gly/HMS		グリセリン (Gly)	ヒトキシタン スルホン酸Na (HMS)	Gly/HMS			粉砕性	圧縮強度
		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)	質量比		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)	質量比				
比較例3-1		-	-	-	1.78	-	-	-	3日後	28日後	3日後	28日後
実施例3-1	0	0.008	0.012	40/60	1.88	-	-	-	18.2	44.8	100	100
比較例3-2		-	-	-	1.78	0.008	0.012	40/60	19.6	46.0	106	103
比較例4-1	5 (Slag:5)	-	-	-	1.71	-	-	-	18.2	44.7	100	100
実施例4-1		0.008	0.012	40/60	1.81	-	-	-	17.9	43.8	100	100
比較例4-2		-	-	-	1.71	0.008	0.012	40/60	19.4	45.2	106	103
比較例5-1	10 (Slag:5 FA:5)	-	-	-	1.68	-	-	-	18.1	44.0	100	100
実施例5-1		0.008	0.012	40/60	1.76	-	-	-	17.2	42.7	100	100
比較例5-2		-	-	-	1.68	0.008	0.012	40/60	19.1	44.7	105	105
比較例6-1	30 (Slag:15 FA:15)	-	-	-	1.55	-	-	-	17.5	43.1	100	101
実施例6-1		0.008	0.012	40/60	1.62	-	-	-	15.7	42.2	100	100
比較例6-2		-	-	-	1.55	0.008	0.012	40/60	17.9	44.2	105	105
比較例1-1	47 (Slag:25 FA:22)	-	-	-	1.34	-	-	-	16.2	42.8	100	101
実施例1-1		0.008	0.012	40/60	1.42	-	-	-	13.7	41.5	100	100
比較例1-2		-	-	-	1.34	0.008	0.012	40/60	15.7	43.4	106	105
比較例7-1	70 (Slag:35 FA:35)	-	-	-	1.12	-	-	-	13.9	41.8	100	101
実施例7-1		0.008	0.012	40/60	1.19	-	-	-	9.01	30.2	100	100
比較例7-2		-	-	-	1.12	0.008	0.012	40/60	9.96	31.8	106	105
		-	-	-	1.12	-	-	-	9.21	30.2	100	100

[0076] * 「-1」の枝番の付いた各比較例の結果を100とする相対値

[0077] 表3から、水硬性化合物中の混合材の割合が増えるに従い、3日強度は低

下する傾向にあるが、本発明の方法による実施例では、いずれの割合で混合材を含む水硬性化合物においても、粉砕性が良好となり、且つ初期強度に優れた硬化体が得られる水硬性粉体が製造できることがわかる。

[0078] <実施例 8>

実施例 1-1 において、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムの質量比を変えた以外は、実施例 1-1 と同様に実験を行った。結果を表 4 に示した。表 4 には、実施例 1-1、比較例 1-1 の結果も併記した。

[0079]

[表4]

	添加剤：粉砕時に添加				粉砕性	圧縮強度(N/mm ²)		効果(相対値*)	
	グリセリン (Gly)	ヒドロキシメタン スルホン酸Na (HMS)	Gly/HMS	Gly + HMS		3日後	28日後	3日後	28日後
	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)	質量比	水硬性化合物 100質量部 に対する 添加量 (質量部)	38分粉砕後の BET比表面積 (m ² /g)				
比較例1-1	-	-	-	-	1.34	13.7	41.5	100	100
実施例8-1	0.010	0.010	50/50	0.020	1.43	14.8	41.9	107	101
実施例1-1	0.008	0.012	40/60	0.020	1.42	15.7	43.4	106	105
実施例8-2	0.006	0.014	30/70	0.020	1.40	15.6	43.4	104	105
実施例8-3	0.004	0.016	20/80	0.020	1.40	15.2	43.1	104	104
実施例8-4	0.002	0.018	10/90	0.020	1.34	14.1	41.6	103	100

[0080] *比較例1-1の結果を100とする相対値

[0081] 表4から、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の質量比（グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩）には、より好適な範囲があることがわかる。

[0082] <実施例9>

実施例1－1において、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムの合計添加量を変えた以外は、実施例1－1と同様に実験を行った。結果を表5に示した。表5には、実施例1－1、比較例1－1の結果も併記した。

[0083]

[表5]

	添加剤：粉砕時に添加				粉砕性	圧縮強度(N/mm ²)		効果(相対値*)	
	グリセリン (Gly)	ヒドロキシメタン スルホン酸Na (HMS)	Gly/HMS	Gly + HMS		3日後	28日後	3日後	28日後
	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)	質量比	水硬性化合物 100質量部 に対する 添加量 (質量部)	38分粉砕後の BET比表面積 (m ² /g)				
比較例1-1	-	-	-	-	1.34	13.7	41.5	100	100
実施例9-1	0.002	0.003	40/60	0.005	1.40	15.1	42.5	110	102
実施例1-1	0.008	0.012	40/60	0.020	1.42	15.7	43.4	115	105
実施例9-2	0.016	0.024	40/60	0.040	1.46	15.9	43.6	116	105
実施例9-3	0.032	0.048	40/60	0.080	1.48	15.9	43.7	116	105

[0084] *比較例1-1の結果を100とする相対値

[0085] 表5から、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計の存在量には、より好適な範囲があることがわかる。とりわけ、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計の存在量が、原料の水硬性化合物100重量部に対して、0.02質量部以上になると、粉碎性と初期強度がより向上することがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩との存在下で、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。
- [請求項2] 前記グリセリンと前記ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計の存在量が、水硬性化合物 100 質量部に対して、0.001 質量部以上、0.100 質量部以下である、請求項 1 に記載の水硬性粉体の製造方法。
- [請求項3] 前記グリセリンと前記ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の質量比（グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩）が、5／95 以上、55／45 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の水硬性粉体の製造方法。
- [請求項4] グリセリンの存在量が、水硬性化合物 100 重量部に対して、0.0005 質量部以上、0.040 質量部以下である、請求項 1～3 のいずれかに記載の水硬性粉体の製造方法。
- [請求項5] ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の存在量が、水硬性化合物 100 重量部に対して、0.0005 質量部以上、0.060 質量部以下である、請求項 1～4 のいずれかに記載の水硬性粉体の製造方法。
- [請求項6] 水硬性化合物が、水と反応して硬化する性質をもつ物質と、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 種以上の混合材とを含有し、前記水と反応して硬化する性質をもつ物質の含有量が、水硬性化合物中、20 質量％以上、92 質量％以下であり、前記混合材の含有量が、水硬性化合物中、8 質量％以上、80 質量％以下である、請求項 1～5 のいずれかに記載の水硬性粉体の製造方法。
- [請求項7] 水硬性化合物の B E T 比表面積が、0.8 m²／g 以上、3.0 m²／g 以下の粉体となるまで、水硬性化合物の粉碎を行う、請求項 1～6 のいずれかに記載の水硬性粉体の製造方法。

- [請求項8] グリセリンと、ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩とを含有し、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の質量比（グリセリン／ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩）が、5／95以上、55／45以下である、水硬性化合物の粉碎用添加剤組成物。
- [請求項9] 請求項8に記載の水硬性化合物の粉碎用添加剤組成物を、グリセリンとヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の合計で、水硬性化合物100質量部に対して、0.001質量部以上、0.100質量部以下、存在させて、水硬性化合物を粉碎し水硬性粉体を得る、水硬性粉体の硬化体の強度向上方法。
- [請求項10] グリセリンの存在量が、水硬性化合物100重量部に対して、0.0005質量部以上、0.040質量部以下である、請求項9に記載の水硬性粉体の硬化体の強度向上方法。
- [請求項11] ヒドロキシメタンスルホン酸又はその塩の量が、水硬性化合物100重量部に対して、0.0005質量部以上、0.060質量部以下である、請求項9又は10に記載の水硬性粉体の硬化体の強度向上方法。
- [請求項12] 水硬性化合物が、水と反応して硬化する性質をもつ物質と、高炉スラグ、フライアッシュ及びシリカフェームからなる群から選ばれる1種以上の混合材とを含有し、前記水と反応して硬化する性質をもつ物質の含有量が、水硬性化合物中、20質量%以上、92質量%以下であり、前記混合材の含有量が、水硬性化合物中、8質量%以上、80質量%以下である、請求項9～11のいずれかに記載の水硬性粉体の硬化体の強度向上方法。
- [請求項13] 水硬性化合物のBET比表面積が、 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の粉体となるまで、水硬性化合物の粉碎を行う、請求項9～12のいずれかに記載の水硬性粉体の硬化体の強度向上方法。
- [請求項14] 請求項8に記載の水硬性化合物の粉碎用添加剤組成物の水硬性化合物の粉碎時の添加剤としての使用。

[請求項15] 請求項8に記載の水硬性化合物の粉砕用添加剤組成物の水硬性化合物を粉砕して得られる水硬性粉体の硬化体の強度向上のための使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B7/52(2006.01)i, C04B24/02(2006.01)i, C04B24/16(2006.01)i, C04B103/52(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

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.
A	WO 2010/008092 A1 (Kao Corp.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims; description, page 3, lines 7 to 13 & EP 2301901 A1 claims; paragraphs [0010] to [0011] & US 2011/0100264 A1 & JP 2010-42986 A & KR 10-2011-0052567 A & CN 102099311 A	1-15
A	JP 2013-6738 A (Kao Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims; paragraphs [0011] to [0015] (Family: none)	1-15

☒ 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
10 June, 2014 (10.06.14)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2014 (24.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057453

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-117142 A (Fujisawa Pharmaceutical Co., Ltd.), 04 June 1986 (04.06.1986), claim 3; page 2, upper left column, lines 3 to 7; page 3, upper left column, lines 5 to 17 (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B7/52(2006.01)i, C04B24/02(2006.01)i, C04B24/16(2006.01)i, C04B103/52(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（I P C））

Int.Cl. C04B7/00-32/02, C04B40/00-40/06, C04B103/00-111/94

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	WO 2010/008092 A1（花王株式会社）2010.01.21, 特許請求の範囲, 明細書第3頁第7-13行目 & EP 2301901 A1, 特許請求の範囲, [0010]-[0011] & US 2011/0100264 A1 & JP 2010-42986 A & KR 10-2011-0052567 A & CN 102099311 A	1-15
A	JP 2013-6738 A（花王株式会社）2013.01.10, 特許請求の範囲, [0011]-[0015]（ファミリーなし）	1-15

☒ 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

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

永田 史泰

4 T

3 0 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

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
A	JP 61-117142 A (藤沢薬品工業株式会社) 1986. 06. 04, 請求項 3, 第 2 頁左上欄第 3-7 行目, 第 3 頁左上欄第 5-17 行目 (ファミリーなし)	1-15