

明 細 書

発明の名称：

水硬性組成物用添加剤及びそれを用いた水硬性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、水硬性組成物用添加剤及びそれを用いた水硬性組成物に関する。

背景技術

[0002] グラフェンシートは、炭素原子が網目のように六角形に結合しながらシート状を形成しており、1層のみのグラフェンシートの場合、その厚みは1 nm程度と極めて薄く軽いうえに、高強度を有し、熱伝導率が高いという利点を有している。

[0003] 非特許文献1では、コンクリート1 m³に数百 gのグラフェンシートを添加することで、強度が2倍程度に発現することが知られている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1: Advanced Functional Materials, 2018, 28, 1705183

非特許文献2: K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O' Neill, C. Bolland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O' Brien, E. K. McGuire, B. M. Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, J. N. Coleman, Nat. Mater. 2014, 13, 624

非特許文献3: Paton, Keith R., et al. "Scale-up of Liquid Exfoliation of Graphene."

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、非特許文献1の方法では、生産効率が極めて悪く、大量のグラフェンを効率よく安価に製造するのに適さない。

[0006] 非特許文献1においては元となる製法が記載されている非特許文献2を引用し製法が進歩を遂げたとの記載がある。しかし、非特許文献2においては50mg/ml（5質量%）の黒鉛を仕込み長時間ミキサー処理を行い、遠心分離を行うことによってグラフェンを得るが、グラフェンは最適化を行っても20分当たり精々1～10μg/ml（0.0001～0.001%）しか得ることができず、得られる絶対量も元の黒鉛からの収率も0.01%程度であり十分ではない。また、遠心分離を行い上澄みを集める工程はスケールアップが困難である。実際、非特許文献3において、300Lスケールの製造を試みているが、1時間当たりの製造量は5g＝0.0016質量%である。

[0007] 以上から、本発明は、効率的な方法で、水硬性組成物の強度を向上させることができる添加剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、薄片状カーボンと、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含有することで、効率的な方法で、水硬性組成物の強度を向上させることができることを見出した。本発明者らは、当該知見に基づきさらに研究を重ね、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は以下の構成を包含する。

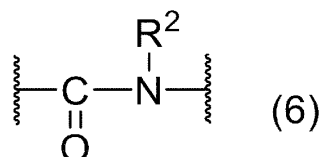
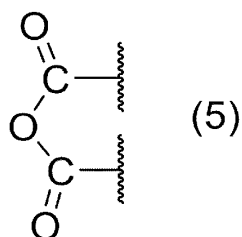
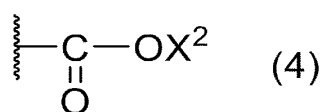
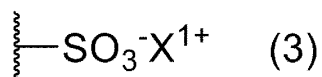
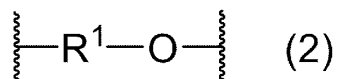
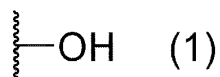
[0009] 項1. 薄片状カーボンと、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含有する、水硬性組成物用添加剤。

[0010] 項2. さらに、水を含有する、項1に記載の水硬性組成物用添加剤。

[0011] 項3. 前記親水基が、一般式(1)～(6)：

[0012]

[化1]



[0013] [式中、一般式(1)の－OHは水酸基を示す。一般式(2)の酸素原子はエーテル結合を示す。一般式(5)は酸無水物基を示す。R¹は2価の有機基を示す。R²は水素原子又はアルキル基を示す。X¹は水素原子、アルカリ金属、NH₄又は有機アンモニウムを示す。X²は水素原子、アルカリ金属、NH₄、有機アンモニウム又はアルキル基を示す。]

で表される少なくとも1種を含む、項1又は2に記載の水硬性組成物用添加剤。

[0014] 項4. 前記親水基が、アルコール性水酸基、－SO₃Na、－COONa、－COOCH₃、及びポリオキシエチレン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、項1～3のいずれか1項に記載の水硬性組成物用添加剤。

- [0015] 項 5. 前記疎水基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、及び炭素数 3 以上のポリオキシアルキレン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む、項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [0016] 項 6. 前記疎水基が、少なくとも 1 つの酸素原子が結合しているアリール基、及び／又は 2 個以上の芳香環を有するアリール基を含む、項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [0017] 項 7. 親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物が、A E 剤、減水剤、硬化促進剤、A E 減水剤、高性能減水剤、高性能 A E 減水剤及び流動化剤よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のコンクリート用化学混和剤である、項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [0018] 項 8. 前記薄片状カーボンの炭素含有率が 95.0 質量％以上である、項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [0019] 項 9. 前記薄片状カーボンの大きさが 0.1 ～ 30.0 μm である、項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [0020] 項 10. 前記薄片状カーボンの厚みが 0.335 ～ 100 nm である、項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [0021] 項 11. 前記薄片状カーボン 100 質量部に対して、前記親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物を 1 ～ 1000 質量部含有する、項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [0022] 項 12. 項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の水硬性組成物用添加剤の製造方法であって、
層状構造を有する炭素質材料、炭素と親和性の高い疎水基と、親水基とを有する水溶性化合物、及び溶媒を含有する炭素質材料分散体に対して、30 MPa 以上の加圧処理を行い、該加圧処理により、
(i) 2 個以上の前記炭素質材料分散体同士を衝突させること、
(ii) 前記炭素質材料分散体と金属又はセラミックス材料とを衝突させること、及び

(i i i) 前記炭素質材料分散体を断面積 1 cm^2 以下の空間を通過させること

よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の処理を行い、前記溶媒が水を含有し、且つ、該水の含有量が、前記溶媒中の 70 質量%以上である、製造方法。

[0023] 項 13. 項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の水硬性組成物用添加剤の製造方法であって、

回転する回転盤と、前記回転盤と略平行に設置された盤との間に、層状構造を有する炭素質材料と、炭素と親和性の高い疎水基と、親水基とを有する水溶性化合物と、溶媒とを含む組成物を設置し、前記回転盤と前記盤との最短距離が $200 \mu\text{m}$ 以下となるように調整しながら、前記組成物中の炭素質材料に対してせん断を加える工程を備え、前記溶媒が水を含有し、且つ、該水の含有量が、前記溶媒中の 70 質量%以上である、製造方法。

[0024] 項 14. 前記加圧処理又はせん断処理の後、溶媒の一部又は全部を除去する、項 12 又は 13 に記載の製造方法。

[0025] 項 15. 項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の水硬性組成物用添加剤と、水硬性成分とを含有する、水硬性組成物。

[0026] 項 16. 前記水硬性組成物用添加剤の含有量が、前記水硬性成分 100 質量部に対して、0.01 ~ 10 質量部である、項 15 に記載の水硬性組成物。

[0027] 項 17. セメント水和生成物である、項 15 又は 16 に記載の水硬性組成物。

[0028] 項 18. 項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の水硬性組成物の製造方法であって、水硬性粉体材料と、前記水硬性組成物用添加剤とを混合する工程を備える、製造方法。

[0029] 項 19. 前記混合工程において、さらに、コンクリート用混和剤を混合す

る、項 18 に記載の製造方法。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、効率的な方法で、水硬性組成物の強度を向上させることができる添加剤を提供することができる。なお、本発明においては、非特許文献 1 と比較すると、仕込みの黒鉛濃度を同じく 5 質量%とした場合に、約 10000 倍（収率 0.01% に対して、100% の全量使用）の生産効率で、且つスケールアップも容易で、黒鉛のロスもない製法で水硬性組成物の強度を向上させることも可能である。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量が少ない場合（薄片状カーボンの表面に親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物が被覆されている場合）の本発明の水硬性組成物用添加剤の構成を示す。

[図2]親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量が多い場合（炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物中に薄片状カーボンが分散している場合）の本発明の水硬性組成物用添加剤の構成を示す。

[図3]試験例 6 の結果を示すコンクリートの圧縮強度及び静弾性係数である。

[図4]試験例 9 の結果を示すモルタルの圧縮強度である。

[図5]試験例 11 の結果を示すモルタルの圧縮強度である。

[図6]試験例 13 の結果を示すモルタルの圧縮強度である。

[図7]試験例 15 の結果を示すコンクリートの圧縮強度である。

[図8]試験例 16 の結果を示すコンクリートの曲げ強度である。

発明を実施するための形態

[0032] 本明細書において、「含有」は、「含む (comprise)」、「実質的にのみからなる (consist essentially of)」、及び「のみからなる (consist of)」のいずれも包含する概念である。

[0033] また、本明細書において、数値範囲を「A～B」で示す場合、A 以上 B 以下を意味する。

[0034] 1. 水硬性組成物用添加剤

本発明の水硬性組成物用添加剤は、薄片状カーボンと、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含有する。

[0035] (1-1) 薄片状カーボン

薄片状カーボンは、強度向上剤として機能する。

[0036] この薄片状カーボンとしては、水硬性組成物に対する強度向上特性の観点から、炭素含有率は高いことが好ましい。このような観点から、薄片状カーボンの炭素含有率は、薄片状カーボンの総量100質量%として、95.0質量%以上が好ましく、97.0質量%以上がより好ましく、97.5質量%以上がさらに好ましく、98.0質量%以上が特に好ましい。なお、薄片状カーボンの炭素含有率の上限値は特に制限はなく、通常100質量%である。

[0037] 薄片状カーボンとしては、薄いほうが水硬性組成物に対する強度向上特性に優れるため好ましいが、その厚みは0.335~100nmが好ましく、0.670~50nmがより好ましく、1~20nmがさらに好ましい。また、同様に、厚みが0.335~20nmである薄片状カーボンの含有割合は、薄片状カーボンの総数を100%として、50%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましい。つまり、厚みが大きい薄片状カーボンが含まれてもよいが、多数の薄片状カーボンの厚みは20nm以下であることが好ましい。なお、薄片状カーボンの厚みは、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により測定する。

[0038] 薄片状カーボンは、薄いほうが水硬性組成物に対する強度向上特性に優れるため好ましいが、300層以下(つまり1~300層)のグラフェンが積層した層状構造を有する薄片状カーボンが好ましく、2~150層のグラフェンが積層した層状構造を有する薄片状カーボンがより好ましく、3~60層のグラフェンが積層した層状構造を有する薄片状カーボンがさらに好ましい。また、同様に、積層数が1~60層である薄片状カーボンの含有割合は、薄片状カーボンの総数を100%として、50%以上が好ましく、70%

以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましい。つまり、厚みが大きい薄片状カーボンが含まれてもよいが、多数の薄片状カーボンの厚みは60層以下であることが好ましい。なお、薄片状カーボンの積層は、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により測定した厚みにより算出する。

[0039] 薄片状カーボンは、通常、多くの凸角と凹角を有する平面形状をしているため、厚み以外のサイズは一概には規定しにくい。本明細書では、一枚の薄片状カーボンにおいて最も離れている凸角間の距離をその薄片状カーボンの大きさとする。

[0040] このような薄片状カーボンの大きさは、0.1～30.0 μm が好ましく、0.3～20.0 μm がより好ましく、0.5～15.0 μm がさらに好ましい。このような大きさの薄片状カーボンを使用することにより、水硬性組成物に対する強度向上特性をさらに向上させやすい。また、薄片状カーボンの大きさは、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により測定する。

[0041] 本発明の水硬性組成物用添加剤において、薄片状カーボンの含有量は、特に制限されないが、水硬性組成物に対する強度向上特性の観点から、本発明の水硬性組成物用添加剤の総量を100質量%として、1～50質量%が好ましく、2～40質量%がより好ましく、2.5～30質量%がさらに好ましい。

[0042] （1－2）親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物

本発明においては、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物を使用することにより、グラフェン構造を維持した薄片状カーボンが凝集することなく、本発明の水硬性組成物用添加剤中の薄片状カーボンを均一分散した状態で維持することができ、この結果、水硬性組成物に対する強度向上特性を強化することができる。なお、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物は、薄片状カーボンを均一分散させるための分散剤としても機能し得る。

[0043] このような親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物としては、特に制限されるわけではなく、薄片状カーボンの分散剤として機能し

得る種々多様な有機化合物（特に水溶性化合物）を使用し得る。

- [0044] なかでも、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物が有する疎水基としては、特に制限はないが、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、炭素数3以上のポリオキシアルキレン基等が好ましい。親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物は、このような疎水基を、1種又は2種以上含むことができる。また、複数の疎水基を使用する場合には、同じ疎水基を複数用いてもよいし、同じ疎水基を複数用いてもよいし、異なる疎水基を複数用いてもよい。
- [0045] アルキル基としては、直鎖状アルキル基でも分岐鎖状アルキル基でもよいが、炭素との親和性の観点から、直鎖状アルキル基が好ましい。また、アルキル基の炭素数は、炭素との親和性の観点から、2以上が好ましく、3～22がより好ましく、4～18がさらに好ましい。このようなアルキル基としては、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基（又はn-ラウリル基）、n-トリデシル基、n-テトラデシル基（又はn-ミリスチル基）、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基（又はn-セチル基）、n-オクタデシル基等が挙げられる。
- [0046] このアルキル基は、置換基を有していてもよいし有していなくてもよい。このような置換基としては、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。なお、シクロアルキル基及びアリール基としては、後述のものが例示される。
- [0047] アルキル基の置換基としてのアラルキル基としては、後述のアリール基と炭素数1～6のアルキル基を有する炭素数7～14のアラルキル基が好ましく、具体的には、ベンジル基、フェネチル基等が好ましい。
- [0048] なお、置換基としては、上記のみに制限されず、フルオレン構造由来の基（フルオレニル基等）を有していてもよい。特に、水溶性を重視する場合は置換基としてフェニル基等が好ましく、薄片状カーボンとの相溶性、水硬性組成物に対する強度向上特性等を重視する場合は置換基としてナフチル基、

フルオレニル基等が好ましい。

[0049] アルケニル基としては、炭素との親和性と水溶性の観点から、炭素数は2以上が好ましく、3～100がより好ましく、4～30がさらに好ましい。このようなアルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基、オレイル基、リノレイル基等が挙げられる。

[0050] このアルケニル基は、置換基を有していてもよいし有していなくてもよい。このような置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。なお、アラルキル基としては前記したものが例示され、シクロアルキル基及びアリール基としては、後述のものが例示される。

[0051] アルケニル基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が好ましい。

[0052] なお、置換基としては、上記のみに制限されず、フルオレン構造由来の基（フルオレニル基等）を有していてもよい。特に、水溶性を重視する場合は置換基としてフェニル基等が好ましく、薄片状カーボンとの相溶性、水硬性組成物に対する強度向上特性等を重視する場合は置換基としてナフチル基、フルオレニル基等が好ましい。

[0053] シクロアルキル基としては、炭素数5～10（好ましくは5～8、特に5～6）のシクロアルキル基が好ましく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が好ましい。

[0054] このシクロアルキル基は、置換基を有していてもよいし有していなくてもよい。このような置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

[0055] シクロアルキル基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基

、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が好ましい。

[0056] シクロアルキル基の置換基としてのアリール基及びアラルキル基としては、前記例示したものが挙げられる。

[0057] なお、置換基としては、上記のみに制限されず、フルオレン構造由来の基（フルオレニル基等）を有していてもよい。特に、水溶性を重視する場合は置換基としてフェニル基等が好ましく、薄片状カーボンとの相溶性、水硬性組成物に対する強度向上特性等を重視する場合は置換基としてナフチル基、フルオレニル基等が好ましい。

[0058] アリール基としては、炭素数6～22（特に6～18）のアリール基が好ましく、単環アリール基、縮環アリール基及び多環アリール基のいずれも採用でき、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、テトラセニル基、フェナントレニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、アセナフテニル基、アセナフチレニル基、ピレニル基、クリセニル基、トリフェニレニル基等が挙げられる。

[0059] このアリール基は、置換基を有していてもよいし有していなくてもよい。このような置換基としては、フェノール性水酸基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、ホルミルアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0060] アリール基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が好ましい。

[0061] アリール基の置換基としてのヒドロキシアルキル基としては、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基が好ましく、具体的には、ヒドロキシメチル基（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ）、2-ヒドロキシエチル基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）、2-ヒドロキシプロピル基（ $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ ）、3-ヒドロキシプロピル基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）等が好ましい。

- [0062] アリール基の置換基としてのホルミルアルキル基としては、炭素数1～6のホルミルアルキル基が好ましく、具体的には、ホルミルメチル基 ($-\text{CH}_2\text{CHO}$)、2-ホルミルエチル基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$)、3-ホルミルプロピル基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$) 等が好ましい。
- [0063] アリール基の置換基としてのシクロアルキル基及びアラルキル基としては、前記例示したものが挙げられる。
- [0064] アリール基の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましく、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基等が好ましい。
- [0065] なお、置換基としては、上記のみに制限されず、フルオレン構造由来の基（フルオレニル基等）を有していてもよい。
- [0066] 上記したアリール基としては、炭素との親和性や、水硬性組成物に対する強度向上特性等の観点から、少なくとも1つの酸素原子が結合しているアリール基（フェノール性水酸基が結合したアリール基等）、2個以上の芳香環を有するアリール基（縮環アリール基及び多環アリール基）等が好ましい。
- [0067] ポリオキシエチレン基は通常親水性であるが、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基等、炭素数3以上のポリオキシアルキレン基は重合度が上がるほど疎水性が増し、疎水基として機能する。特に重合度4以上のポリオキシプロピレン基、重合度3以上のポリオキシブチレン基が好ましい。ただし、水硬性組成物に対する溶解性及び水硬性組成物添加後の流動性の観点では、炭素数3以上のポリオキシアルキレン基部分の重合度は1000以下が好ましい。例えば、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンやポリオキシエチレンーポリオキシブチレンを親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物として使用した場合には、ポリオキシプロピレン基及びポリオキシブチレン基も疎水基として機能し得る。
- [0068] この炭素数3以上のポリオキシアルキレン基は、置換基を有していてもよいし有していなくてもよい。このような置換基としては、アルキル基、シク

ロアルキル基、アラルキル基、アリール基等が挙げられる。

[0069] 炭素数3以上のポリオキシアルキレン基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が好ましい。

[0070] 炭素数3以上のポリオキシアルキレン基の置換基としてのシクロアルキル基、アラルキル基及びアリール基としては、前記例示したものが挙げられる。

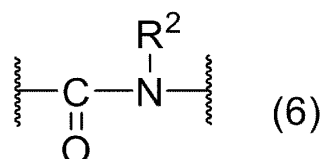
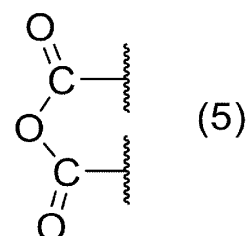
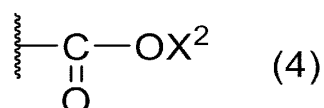
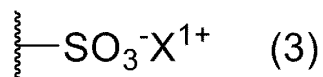
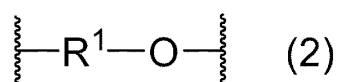
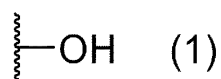
[0071] なお、置換基としては、上記のみに制限されず、フルオレン構造由来の基（フルオレニル基等）を有していてもよい。特に、水溶性を重視する場合は置換基としてフェニル基等が好ましく、薄片状カーボンとの相溶性、水硬性組成物に対する強度向上特性等を重視する場合は置換基としてナフチル基、フルオレニル基等が好ましい。

[0072] このような疎水基としては、炭素との親和性や、水硬性組成物に対する強度向上特性等の観点から、アリール基及び炭素数3以上のポリオキシアルキレン基が好ましく、アリール基がより好ましく、少なくとも1つの酸素原子が結合しているアリール基（フェノール性水酸基が結合したアリール基等）及び2個以上の芳香環を有するアリール基（縮環アリール基及び多環アリール基）がさらに好ましい。具体的には、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、3-ヒドロキシプロピルフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基、アントラセニル基、ヒドロキシアントラセニル基、テトラセニル基、ヒドロキシテトラセニル基、フェナントレニル基、ヒドロキシフェナントレニル基、ビフェニル基、ヒドロキシビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、ヒドロキシフルオレニル基、アセナフテニル基、アセナフチレニル基、ピレニル基、クリセニル基、トリフェニレニル基、重合度4以上のポリオキシプロピレン基、重合度3以上のポリオキシブチレン基等が好ましい。

[0073] また、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物が有する

親水基としては、前記親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の水に対する溶解度を上昇させることができるものであれば特に制限はないが、前記親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の水溶性、薄片状カーボンの分散性、水硬性組成物に対する強度向上特性等の観点から、一般式（１）～（６）：

[0074] [化2]



[0075] [式中、一般式（１）の－OHは水酸基を示す。一般式（２）の酸素原子はエーテル結合を示す。一般式（５）は酸無水物基を示す。R¹は２価の有機基を示す。R²は水素原子又はアルキル基を示す。X¹は水素原子、アルカリ金属、NH₄又は有機アンモニウムを示す。X²は水素原子、アルカリ金属、NH₄、有機アンモニウム又はアルキル基を示す。]

で表される親水基が好ましい。親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物は、このような親水基を、1種又は2種以上含むことができる。また、複数の親水基を使用する場合には、同じ親水基を複数用いてもよいし、同じ一般式で表される親水基を複数種用いてもよいし、異なる一般式で表される親水基を複数種用いてもよい。

[0076] 一般式(1)において、 $-OH$ は水酸基を示し、なかでも、親水性の観点から、アルコール性水酸基を示すことが好ましい。

[0077] 一般式(2)において、 R^1 で示される2価の有機基としては、特に制限されず、2価の炭化水素基が好ましい。2価の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基(アルキレン基(又はアルキリデン基)、シクロアルキレン基、アルキレン(又はアルキリデン)ーシクロアルキレン基、ビ又はトリシクロアルキレン基等)、芳香族炭化水素基(アリーレン基、アルキレン(又はアルキリデン)ーアリーレン基等)等が挙げられる。

[0078] 一般式(2)において、基 R^1 で示されるアルキレン基(又はアルキリデン基)としては、アルキレン基が好ましく、 C_{1-8} アルキレン基がより好ましく、 C_{1-4} アルキレン基がさらに好ましく、 C_{2-4} アルキレン基が特に好ましく、 C_{2-3} アルキレン基が最も好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、トリメチレン基、プロピレン基、プロピリデン基、テトラメチレン基、エチルエチレン基、ブタンー2ーイリデン基、1,2ージメチルエチレン基、ペンタメチレン基、ペンタンー2,3ージイル基等が例示できる。

[0079] 一般式(2)において、基 R^1 で示されるシクロアルキレン基としては、 C_{5-10} シクロアルキレン基が好ましく、 C_{5-8} シクロアルキレン基がより好ましい。具体的には、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、メチルシクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基等が例示できる。

[0080] 一般式(2)において、基 R^1 で示されるアルキレン(又はアルキリデン)ーシクロアルキレン基としては、アルキレンーシクロアルキレン基が好ましく、 C_{1-6} アルキレンー C_{5-10} シクロアルキレン基がより好ましく、 C_{1-4} ア

ルキレンーC₅₋₈シクロアルキレン基がさらに好ましい。具体的には、メチレンーシクロヘキシレン基、エチレンーシクロヘキシレン基、エチレンーメチルシクロヘキシレン基、エチリデンーシクロヘキシレン基等が例示できる。

[0081] 一般式(2)において、基R¹で示されるビ又はトリシクロアルキレン基としては、具体的には、ノルボルナンージイル基等が例示できる。

[0082] 一般式(2)において、基R¹で示されるアリーレン基としては、C₆₋₁₀アリーレン基が好ましい。具体的には、フェニレン基、ナフタレンジイル基等が例示できる。

[0083] 一般式(2)において、基R¹で示されるアルキレン(又はアルキリデン)ーアリーレン基としては、アルキレンーアリーレン基が好ましく、C₁₋₆アルキレンーC₆₋₂₀アリーレン基がより好ましく、C₁₋₄アルキレンーC₆₋₁₀アリーレン基がさらに好ましく、C₁₋₂アルキレンーフェニレン基が特に好ましい。具体的には、メチレンーフェニレン基、エチレンーフェニレン基、エチレンーメチルフェニレン基、エチリデンフェニレン基等が例示できる。

[0084] これらのうち、2価の脂肪族炭化水素基、特に、アルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基等のC₁₋₄アルキレン基等)が好ましい。

[0085] なお、アルキレン(若しくはアルキリデン)ーシクロアルキレン基並びにアルキレン(アルキリデン)ーアリーレン基とは、 $-R^a-R^b-$ (式中、R^aは、一般式(2)において、それぞれ別個の酸素原子に結合したアルキレン基又はアルキリデン基、R^bはシクロアルキレン基又はアリーレン基を示す)で表される基を示す。

[0086] このような一般式(2)で表される親水基としては、特に制限されず、例えば、 $-C_2H_4O-$ 、 $-C_3H_6O-$ 、 $-CH_2O-$ 等が使用され得る。これらを複数(好ましくは3~100個)有するものも好ましく使用することができ、例えば、トリオキシエチレン基、テトラオキシエチレン基、ポリオキシメチレン基、ポリオキシエチレン基等を使用することができる。ただし、炭素数3以上のポリオキシアルキレン基は、上記のとおり疎水基であることから、R¹の炭素数が3以上の場合は、この一般式(2)で表される親水基を単

独で含む（複数回繰り返さない）ことが好ましい。

- [0087] このような一般式（２）で表される親水基、特にポリオキシエチレン基を有する場合は、水硬性組成物に対する強度向上特性等の強化特性に特に優れる。
- [0088] 一般式（３）において、 X^1 で示されるアルカリ金属としては、特に制限されず、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。
- [0089] 一般式（３）において、 X^1 で示される有機アンモニウムとしては、第四級アンモニウムが好適であり、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等が好適に使用され得る。
- [0090] このような一般式（３）で表される親水基としては、特に制限されないが、例えば、 $-\text{SO}_3^--\text{H}^+$ 、 $-\text{SO}_3^--\text{Na}^+$ 、 $-\text{SO}_3^--\text{K}^+$ 、 $-\text{SO}_3^--\text{Li}^+$ 、 $-\text{SO}_3^--\text{NH}_4^+$ 、 $-\text{SO}_3^--\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{SO}_3^--\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ 、 $-\text{SO}_3^--\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{SO}_3^--\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 等が挙げられる。
- [0091] 一般式（４）において、 X^2 で示されるアルカリ金属及び有機アンモニウムとしては、上記例示したものが挙げられる。
- [0092] 一般式（４）において、 X^2 で示されるアルキル基としては、直鎖状アルキル基でも分岐鎖状アルキル基でもよいが、炭素との親和性や、水硬性組成物に対する強度向上特性等の強化特性の観点から、直鎖状アルキル基が好ましい。また、アルキル基の炭素数は、炭素との親和性や、水硬性組成物に対する強度向上特性等の観点から、１～２が好ましい。
- [0093] このような一般式（４）で表される親水基としては、特に制限されないが、例えば、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{COOK}$ 、 $-\text{COOLi}$ 、 $-\text{CONH}_4$ 、 $-\text{COON}(\text{CH}_3)_4$ 、 $-\text{COON}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $-\text{COON}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $-\text{COON}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 等が挙げられる。
- [0094] 一般式（５）で示される基は、酸無水物基を示す。
- [0095] これら親水基のなかでも、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の水溶性、薄片状カーボンの分散性、水硬性組成物に対する強度

向上特性等の観点から、一般式（１）～（５）で表される親水基が好ましく、一般式（１）～（４）で表される親水基がより好ましく、一般式（１）、（３）及び（４）で表される親水基がさらに好ましい。具体的には、アルコール性水酸基、エーテル基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、酸無水物基、ポリオキシエチレン基等が好ましく、アルコール性水酸基、エーテル基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、ポリオキシエチレン基等がより好ましく、アルコール性水酸基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 等がさらに好ましい。

[0096] また、本発明において、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物として、非イオン系材料（ノニオン界面活性剂等）を使用する場合には、そのHLB値は、前記親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の水溶性、薄片状カーボンの分散性、水硬性組成物に対する強度向上特性等の強化特性等の観点から、12以上が好ましく、13～19がより好ましい。なお、疎水基を同じとした場合（薄片状カーボンとの親和性が同程度の場合）には、HLB値は高いほど好ましい。

[0097] 上記のような条件を満たす親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物としては、特に制限はないが、AE剤、減水剤、硬化促進剤、AE減水剤、高性能減水剤、高性能AE減水剤、流動化剤等のコンクリート用化学混和剤が挙げられる。これらのなかから、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。なお、これらの化学混和剤は、JIS A 6204に準拠したものである。

[0098] AE剤としては、特に制限はないが、（特殊）アニオン系界面活性剤、アルキルエーテル系アニオン界面活性剤、（天然）樹脂酸塩系（特殊）アニオン界面活性剤、カルボン酸系アニオン界面活性剤、（変性）ロジン系アニオン界面活性剤、天然樹脂酸系／アルキルエーテル系アニオン界面活性剤、（特殊）ノニオン系界面活性剤、（特殊）アニオン系／ノニオン系界面活性剤、スルホン酸炭化水素、ラウリル酸イミダゾリン誘導体、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。これらのAE剤は、単独で用い

ることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。また、これらの2種以上からなる複合体を使用することもできる。

[0099] 減水剤としては、特に制限はないが、標準型減水剤として、ナフタレンスルホン酸化合物、(変性)リグニンスルホン酸化合物、メチロールメラミン縮合物、ポリカルボン酸化合物、ポリカルボン酸エーテル化合物、オキシカルボン酸化合物等が挙げられ；遅延型減水剤として、ナフタレンスルホン酸ホルマリン(高)縮合物、(変性)リグニンスルホン酸化合物、オキシカルボン酸化合物等が挙げられる。これらの減水剤は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。また、これらの2種以上からなる複合体を使用することもできる。

[0100] 硬化促進剤としては、特に制限はないが、窒素系無機塩化合物(亜硝酸塩化合物、硝酸塩化合物等)、カルシウムシリケート水和物等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。また、これらの2種以上からなる複合体を使用することもできる。

[0101] A E減水剤としては、特に制限はないが、標準型A E減水剤として、(変性)リグニンスルホン酸化合物、(天然)樹脂酸塩化合物、有機酸化合物、(特殊)エーテル化合物、ポリエーテル化合物、(変性)ポリオール化合物、セルロースエーテル化合物、ポリカルボン酸化合物、ポリカルボン酸エーテル化合物、ポリカルボン酸ポリエーテルポリマー、ポリアルキレングリコール化合物、ポリカルボン酸化合物、オキシカルボン酸化合物、P A E化合物等が挙げられ；遅延型A E減水剤として、(変性)リグニンスルホン酸化合物、ポリカルボン酸化合物、ヒドロキシカルボン酸化合物、オキシカルボン酸化合物、有機酸化合物、グリシトール化合物、天然樹脂酸化合物、ポリエーテル化合物、(特殊)エーテル化合物、変性ポリオール化合物、ポリアルキレングリコール化合物、ポリカルボン酸エーテル化合物、ポリカルボン酸ポリエーテルポリマー、セルロースエーテル化合物、P A E化合物等が挙げられ；促進型A E減水剤として、(変性)リグニンスルホン酸化合物、窒

素系無機塩化合物（亜硝酸塩化合物、硝酸塩化合物等）、ポリカルボン酸化合物、有機酸化合物、ポリカルボン酸エーテル化合物、変性ポリオール化合物、ロダン化合物、アミン化合物等が挙げられる。なお、P A E 化合物は、所定の重縮合生成物からなる分散剤を意味しており、その詳細は、国際公開第2019/116425号にも記載されているので、当該記載を援用する。これらのA E 減水剤は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。また、これらの2種以上からなる複合体を使用することもできる。

[0102] 高性能減水剤としては、特に制限はないが、ナフタレンスルホン酸化合物、ナフタレンスルホン酸ホルマリン（高）縮合物、ポリエーテル化合物、（変性）ポリオール化合物、カルボキシ基含有ポリエーテル化合物、ポリアルキレングリコール化合物、ポリカルボン酸化合物、ポリカルボン酸・（特殊）増粘剤複合体、ポリカルボン酸エーテル化合物、メラミンスルホン酸化合物、メラミンスルホン酸（高）縮合物塩、アミノスルホン酸化合物、含窒素スルホン酸塩、アミドスルホン酸変性メラミン縮合物、アルキルアリルスルホン酸塩（高）縮合物、（変性）メチロールメラミン縮合物、エステル化合物、ポリカルボン酸エーテル系化合物、P A E 化合物等が挙げられる。なお、P A E 化合物は、所定の重縮合生成物からなる分散剤を意味しており、その詳細は、国際公開第2019/116425号にも記載されているので、当該記載を援用する。これらの高性能減水剤は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。また、これらの2種以上からなる複合体を使用することもできる。

[0103] 高性能A E 減水剤としては、特に制限はないが、標準型高性能A E 減水剤として、（変性）リグニンスルホン酸化合物、アミノスルホン酸化合物、ポリカルボン酸化合物、ポリエーテル化合物、カルボキシ基含有ポリエーテル化合物、ポリアルキレングリコール化合物、エステル化合物、P A E 化合物等が挙げられ；遅延型高性能A E 減水剤として、（変性）リグニンスルホン酸化合物、ポリカルボン酸化合物、ポリカルボン酸エーテル化合物、ポリエ

ーテル化合物、カルボキシ基含有ポリエーテル化合物、ポリアルキレングリコール化合物、P A E化合物等が挙げられる。なお、P A E化合物は、所定の重縮合生成物からなる分散剤を意味しており、その詳細は、国際公開第2019/116425号にも記載されているので、当該記載を援用する。これらの高性能A E減水剤は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。また、これらの2種以上からなる複合体を使用することもできる。

[0104] 流動化剤としては、特に制限はないが、標準型流動化剤として、メラミンスルホン酸化合物、アルキルアリルスルホン酸（高）縮合物、（特殊）ポリカルボン酸化合物、ポリカルボン酸エーテル化合物、（特殊）ヒドロキシカルボン酸化合物、オキシカルボン酸化合物、ポリアルキレングリコール化合物等が挙げられ；遅延型流動化剤として、ポリカルボン酸化合物、ポリカルボン酸エーテル化合物等が挙げられる。これらの流動化剤は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。また、これらの2種以上からなる複合体を使用することもできる。

[0105] このような親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物としては、例えば、花王（株）製のマイテイA E-03、マイテイ100、マイテイ150、マイテイ150RX、マイテイ21HS、マイテイ21VS、マイテイ21HF、マイテイ21LV、マイテイ21LV-S、マイテイ21HP、マイテイ3000TH、マイテイ150R、マイテイ1000S、マイテイ1000Z、マイテイ1000SR、マイテイ1000ZR、マイテイ3000S、マイテイ3000H、マイテイ3000V、マイテイ3000SR；GCPケミカルズ製のガラベアA E A、ガラベアA E A-F A、ガラベアT A、ガラベアA E A-S、ガラベアA E-140G、ガラタード、ガラタードHCブロックミックスS、ガラセムM-F、ガラセムM、ガラセムM-E、ガラセムMR-F、ガラセムMR、ブロックミックスD、ブロックミックスG、スーパー200、スーパー1201F、スーパー300N、スーパー300M、スーパー300E、スーパー300ES、スーパー3

00CF、スーパー300K、スーパー300P、スーパー1000N、スーパー1000N-213、スーパー100pHX、スーパー100pHW、スーパー100pEC、スーパー20F、スーパー30F、FT-3S、FTN-30、FTN-30S、ADVA-CAST、ADVA-SHOT、ADVA-FLOW、ADVA-SRA100、ADVA-PLUS、ポーラーセット、ポーラーセットN-2、ポーラーセットEX-3、WRDA、P-7、F-1、F-1P、F-1R、NC-3；竹本油脂（株）製のAE-200、AE-300、AE-400、チューボールC、チューボールFA-10、チューボールNV-80、チューボールNV-80E、チューボールNV-S、チューボールSSP-104、チューボールSSP-104H、チューボールHSP、チューボールEX、チューボールEX20、チューボールEX50、チューボールEX60、チューボールEX60T、チューボールEX60LB、チューボールLS-A、チューボールNR、チューボールNR20、チューボールEX50R、チューボールEX60R、チューボールEX60TR、チューボールEX60LBR、チューボールLS-A R、チューボールNZ、チューボールHP-8、チューボールHP-11、チューボールHP-11W、チューボールSR、チューボールHP-70、チューボールHP-70B、チューボールHF-70、チューボールHF-70R、ポールファインMF、ポールファイン510、ポールファインSPA-2、ハイフルードH；日本シーカ（株）製のシーカAER-20、シーカAER-50、シーカAER-G、シーカAER-FA、シーカPC-165A、シーカAF-15、シーカメントFF、シーカメントFF86、シーカメント1200N、シーカメント1200N-AS、シーカメント2200、シーカメント2400、シーカメント2200FS、シーカメントFF24、シーカメントJ、シーカメントJS、シーカメントJS-AS、シーカメントJR、シーカメントJSR、シーカメントJSR-AS、シーカメント1100NT、シーカメント1100NT-AS、シーカメント1100NT-H、シーカメント2300、シーカメント2500、シーカ

メント1100NTV、シーカメント2300FS、シーカメントOVSP、シーカラビッドC-100WS、プラストクリートNC、プラストクリート20N、プラストクリート30N、プラストクリートR、プラストクリート20R、プラストクリート30R、プラスチメント；BASFジャパン（株）製のマスターエア101、マスターエア202、マスターエア303A、マスターエア775、マスターエア775S、マスターエア785、マスターエア785D、マスターグレニウムSP8HU、マスターグレニウム8000S、マスターグレニウム8000E、マスターグレニウム8000H、マスターグレニウム8000P、マスターグレニウム8000W、マスターグレニウム8000DS、マスターグレニウムNT1000、マスターグレニウムNT500、マスターグレニウムACE390、マスターグレニウム6520、マスターグレニウムUG2000、マスターグレニウムSP8N、マスターグレニウムSP8S、マスターグレニウムSP8SV、マスターグレニウムSP8SB、マスターグレニウムSP8HV、マスターグレニウム800S、マスターグレニウム6500、マスターグレニウムNP80、マスターグレニウム6510、マスターイース5070、マスターイース3030、マスターイース8000、マスターシュア350、マスターポゾリスNo. 89、マスターポゾリスNo. 70、マスターポゾリスNo. 70L、マスターポゾリス78S、マスターポゾリス78P、マスターポゾリスNo. 75、マスターポゾリスNo. 8、マスターポゾリスNo. 70LR、マスターポゾリス78R、マスターセットFZP99、マスターエックスシード120JP、マスターポリヒード15L、マスターポリヒード15S、マスターポリヒード15SC、マスターポリヒード15H、マスターポリヒード15DS、マスターポリヒード15LR、マスターポリヒード15SR、マスターポリヒード15SRC、マスターポリヒード15HR、マスターポリヒード15DSR、マスターポリヒード1505、マスターポリヒード2000、マスターポリヒード1500、マスターレオシュア150、マスターレオシュア700、マスターレオシュア155、マスターレオシュ

ア705、ノンフリーズ；（株）フローリック製のフローリックAE-4、フローリックAE-6、フローリックAE-9B、フローリックAE150、フローリックAE400、フローリックMA、フローリックPS、フローリックPSR110、フローリックMS、フローリックVP200、フローリックPC、フローリックVP700、フローリックVP900M、フローリックVP900A、フローリックSF500U、フローリックSF500UK、フローリックTN、フローリックH60、フローリックVP10、フローリックPA、フローリックT、フローリックAFP-2、フローリックS、フローリックSG、フローリックSV、フローリックLB、フローリックSV10L、フローリックSV10、フローリックSV10H、フローリックSV10K、フローリックR、フローリックRG、フローリックRV、フローリックRV10L、フローリックRV10、フローリックRV10H、フローリックRV10K、フローリックA、フローリックAC、フローリックAFP、フローリックSF200S、フローリックSF500S、フローリックSF500H、フローリックSF500SK、フローリックSF500F、フローリックSF500BB、フローリックFBP、フローリックNSW、フローリックSF500FP、フローリックFBL-200；山宗化学（株）製のヴィンソル、ヴィンソルW、ヴィンソル70、ヴィンソル70LT、ヴィンソル80、ヴィンソル80S、ヴィンソル80R、ヴィンソル80SR、ヴィンソル80NC、ヤマソーAE456、ヤマソーV1H-U、ヤマソーR、ヤマソーウインS、ヤマソー80P、ヤマソー90、ヤマソー90SE、ヤマソー02NL、ヤマソー02NL-P、ヤマソー09NL、ヤマソー09NL-P、ヤマソーDS-X、ヤマソー16NB、ヤマソー90R、ヤマソー90SER、ヤマソー02NLR、ヤマソー02NLR-P、ヤマソー09NLR、ヤマソー09NLR-P、ヤマソーDSR-X、ヤマソー16NBR、ヤマソーV1S、ヤマソーV1H、ヤマソーV1-DS、ヤマソーV1-FT、ヤマソーウイン；日産化学工業（株）製のアクセリート100、スーパーメラミン；ライオン（株）製のレオパックG-1

00、レオパックG-200等を使用できる。これらの親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。また、これらの2種以上からなる複合体を使用することもできる。

[0106] 本発明の水硬性組成物用添加剤中における親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量は、特に制限されないが、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の水溶性、薄片状カーボンの分散性、水硬性組成物に対する強度向上特性等の観点から、本発明の水硬性組成物用添加剤の総量を100質量%として、0.1～50質量%が好ましく、0.2～40質量%がより好ましく、0.3～30質量%がさらに好ましい。

[0107] また、本発明の水硬性組成物用添加剤中における親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量は、特に制限されないが、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の水溶性、薄片状カーボンの分散性、水硬性組成物に対する強度向上特性等の観点から、薄片状カーボン100質量部に対して、10～1000質量部が好ましく、20～500質量部がより好ましく、30～300質量部がさらに好ましい。

[0108] なお、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量が少ない場合には、本発明の水硬性組成物用添加剤は、薄片状カーボンの表面に親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物が被覆されている構成を有する(図1)。一方、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量が多い場合には、本発明の水硬性組成物用添加剤は、炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物中に薄片状カーボンが分散している構成を有する(図2)。いずれの場合も、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物が薄片状カーボンの周囲に介在することで、薄片状カーボンの凝集を抑制し、薄片状カーボンの分散性を向上させ、水硬性組成物に対する強度向上特性を向上させることができる材料を得ることができる。

[0109] (1-3) 他の成分

本発明の水硬性組成物用添加剤において、薄片状カーボン、並びに親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物以外にも、他の成分を含ませてもよい。このような他の成分としては、例えば、カーボンファイバー（特に繊維径500nm以下のカーボンナノファイバー）、活性炭、カーボンブラック（アセチレンブラック、オイルファーネスブラック等；特に導電性が高く、比表面積が大きいケッチェンブラック）、ガラス状カーボン、カーボンマイクロコイル、フラーレン、バイオマス系炭素材料（バガス、ソルガム、木くず、おがくず、竹、木皮、稲ワラ、籾殻、コーヒーかす、茶殻、おからかす、米糠、パルプくず等を原料としたもの；リグニンから製造したカーボンファイバー等）、セルロースナノファイバー、窒化ホウ素、モリブデン化合物（二硫化モリブデン、有機モリブデン等）、二硫化タングステン、メラミンシアヌレート、フタロシアニン、酸化鉛、フッ化カルシウム、層状鉱物（マイカ、タルク等）等を、本発明の効果を損なわない範囲で使用することもできる。

[0110] ただし、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の水溶性、薄片状カーボンの分散性、水硬性組成物に対する強度向上特性等の観点からは、他の成分の含有量は少ないことが好ましく、本発明の水硬性組成物用添加剤の総量を100質量%として、0.01～10質量%が好ましく、0.02～5質量%がより好ましい。

[0111] このような本発明の水硬性組成物用添加剤の形状としては、特に制限はなく、塗膜、シート、塊状体等を挙げることができる。また、固体に限定されることなく、水を含み、後述の水分散体とすることもできる。

[0112] このような本発明の水硬性組成物用添加剤は、上記のとおり、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の水溶性に優れ、薄片状カーボンの分散性、水硬性組成物に対する強度向上特性を向上させることができる材料である。

[0113] このような本発明の水硬性組成物用添加剤は、水硬性組成物に添加して、

硬化後の強度を向上させることができる材料であり、ペースト、モルタル、コンクリート等に用いることができる。

[0114] 2. 水硬性組成物用添加剤の製造方法

本発明の水硬性組成物用添加剤は、例えば、水を含有し、且つ、水の含有量が、溶媒中の70質量%以上含有する溶媒を用いて、層状構造を有する炭素質材料、炭素と親和性の高い疎水基と、親水基とを有する水溶性化合物、及び溶媒を含有する炭素質材料分散体に対して、30MPa以上の加圧処理を行い、該加圧処理により、

(i) 2個以上の前記炭素質材料分散体同士を衝突させること、

(ii) 前記炭素質材料分散体と金属又はセラミックス材料とを衝突させること、及び

(iii) 前記炭素質材料分散体を断面積 1 cm^2 以下の空間を通過させること

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の処理を行ったり、或いは、

回転する回転盤と、前記回転盤と略平行に設置された盤との間に、

層状構造を有する炭素質材料と、炭素と親和性の高い疎水基と、親水基とを有する水溶性化合物と、溶媒とを含む組成物を設置し、

前記回転盤と前記盤との最短距離が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるように調整しながら

、前記組成物中の炭素質材料に対してせん断を加えたりすること

により、本発明の水硬性組成物用添加剤を製造することができる。

[0115] (2-1) 分散体（薄片状カーボン分散体）

薄片状カーボンと、前記親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物と、溶媒とを含有する分散体（薄片状カーボン分散体）において、薄片状カーボンと、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物については、上記した説明を採用することができる。また、薄片状カーボン分散体には、必要に応じて、上記した他の成分を含ませることもできる。

[0116] この薄片状カーボン分散体は、分散液として形成してもよいし、基板上に塗膜として形成してもよい。この際、薄片状カーボン分散体（薄片状カーボ

ン分散液又は薄片状カーボン塗膜)を作製するために使用される溶媒としては、薄片状カーボンの分散性、水硬性組成物に対する強度向上特性等の観点から、水を主溶媒として用いることが好ましい。

[0117] 使用する溶媒中の水の含有量は、特に制限されないが、薄片状カーボンの分散性、水硬性組成物に対する強度向上特性等の観点から、溶媒の総量を100質量%として、70質量%以上(70~100質量%)が好ましく、75~100質量%がより好ましい。

[0118] なお、本発明において、溶媒としては、水のみを使用してもよく、有機溶媒は必ずしも使用しなくてもよいが、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の水への溶解性をより向上させるために、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の一価アルコール；エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール；2-メトキシエタノール等の有機溶媒を使用してもよい。

[0119] 使用する溶媒中の有機溶媒の含有量は、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の溶解度、水硬性組成物に対する強度向上特性等の観点から、溶媒の総量を100質量%として、30質量%以下(0~30質量%)が好ましく、5~25質量%がより好ましい。

[0120] 上記薄片状カーボン分散体において、薄片状カーボンの含有量は、特に制限されないが、本発明の水硬性組成物用添加剤の組成としやすい観点から、薄片状カーボン分散体の総量を100質量%として、30質量%以下が好ましく、0.001~20質量%がより好ましく、0.1~10質量%がさらに好ましい。また、同様に、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量は、特に制限されないが、本発明の耐久性向上剤の組成としやすい観点から、薄片状カーボン分散体の総量を100質量%として、0.01~50質量%が好ましく、0.1~40質量%がより好ましく、0.5~30質量%がさらに好ましい。同様に、上記薄片状カーボン分散体中

における親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量は、特に制限されないが、本発明の水硬性組成物用添加剤の組成としやすい観点から、薄片状カーボン100質量部に対して、10～1000質量部が好ましく、20～500質量部がより好ましく、30～300質量部がさらに好ましい。さらに、溶媒の含有量は、特に制限されないが、本発明の水硬性組成物用添加剤の組成としやすい観点から、薄片状カーボン分散体の総量を100質量%として、50～99.9998質量%が好ましく、60～99.998質量%がより好ましく、70～99.98質量%がさらに好ましい。

[0121] (2-2) 薄片状カーボン分散体の製造方法

本発明において、上記薄片状カーボン分散体の製造方法は、特に制限されず、溶媒に対して薄片状カーボン及び親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物を投入することもできる。具体的には、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の分散体に薄片状カーボンを投入することもできるし、薄片状カーボンの分散体に親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物を投入することもできる。また、溶媒中に、薄片状カーボン及び親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物を同時に投入することもできる。

[0122] ただし、薄片状カーボンの分散性をより向上させて凝集しにくくし、得られる本発明の水硬性組成物の強度をさらに高める観点からは、回転する回転盤と、前記回転盤と略平行に設置された盤との間に、層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含む組成物を設置し、前記回転盤と前記盤との最短距離が200 μ m以下となるように調整しながら、前記組成物中の炭素質材料に対してせん断を加えることが好ましい（磨砕法）。

[0123] また、薄片状カーボン分散体は、層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含む組成物に対して、30MPa以上の加圧処理を行うことによっても好ましく製造することが

できる（高圧分散法）。

[0124] 従来は、湿式法にて薄片状カーボンを作製する場合、薄片状カーボンの酸化物及び水性溶媒を含む水分散体に還元処理を施していたが、この方法ではグラフェン構造を維持することが困難であるとともに、得られる薄片状カーボンが激しく凝集してしまうため、薄片状カーボン水分散体を得ることは困難であった。また、安全性の観点でも問題があった。一方、本発明においては、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物を使用することにより、グラフェン構造を維持した薄片状カーボンが凝集することなく、均一分散した状態（薄片状カーボン分散体）で薄片状カーボンを得ることができ、得られる薄片状カーボンも破壊されにくく、短時間で薄片状カーボンを得ることもできるうえに剥離し損ねた塊も残存しにくい。この際、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物は、薄片状カーボンを均一分散させるための分散剤としても機能し得る。

[0125] また、せん断方法によれば、力のかかる方向が層状構造を有する炭素質材料の面方向と平行であり、且つ、狭い空間で処理するため、従来の高速攪拌、超音波処理等による製造方法と比較して、破壊が少なく、大きめのサイズの薄片状カーボン（例えば、大きさが1 μm 以上の薄片状カーボン）を得ることができ、剥離の効率がよく短時間（少ないパス回数）で処理を行うことができるとともに、剥離し損ねた厚みのある塊が残りにくい。

[0126] 層状構造を有する炭素質材料

層状構造を有する炭素質材料としては、特に制限はないが、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、土状黒鉛、酸化黒鉛等が挙げられる。酸化黒鉛とは、例えば、硫酸、硝酸、過マンガン酸カリウム、過酸化水素等の1種以上の酸化剤により酸化された黒鉛が使用され得る。例えば、ハマーズ法により酸化黒鉛を得る場合には、黒鉛を濃硫酸中に浸し、過マンガン酸カリウムを加えて黒鉛を酸化させた後、反応物を希硫酸及び／又は過酸化水素でクエンチし、その後、蒸留水で洗浄すること等により、炭素原子に酸素原子が結合し、層間に酸素原子が導入されて酸化黒鉛を得ることができる。

- [0127] なかでも、酸素等の異種原子を含まない純度の高い薄片状カーボンを得ようとする場合には、黒鉛を原料として用いることが好ましく、天然黒鉛及び膨張黒鉛がより好ましい。なお、膨張黒鉛を使用する場合は、グラフェン構造の酸化が少ない膨張黒鉛を採用することが好ましい。また、膨張黒鉛を使用する場合は、300～1000℃程度で10秒～5時間程度加熱処理を加えてから用いてもよい。これにより、適度に膨張させた膨張黒鉛とすることも可能である。
- [0128] また、製造の容易さを重視する場合には、酸化黒鉛を使用してもよい。酸化黒鉛を使用することにより、層間に溶媒分子が挿入されやすく、層方向にのみ剥離させることが容易であり、薄片化効率及び分散性が向上するため、処理時間をより短くすることが可能である。ただし、酸化黒鉛を使用する場合には、後に還元処理が必要となり、グラフェン構造、導電性及び強度をより維持する観点からは、他の材料（天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、土状黒鉛）が好ましい。
- [0129] 一方、分散性をより向上させるために、土状黒鉛を採用することも可能である。ただし、結晶性、純度及び構造維持の観点からは、他の材料（天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、酸化黒鉛）が好ましい。
- [0130] また、得られる薄片状カーボンの結晶性、強度、構造維持等を重視する場合には、人造黒鉛を使用することもできる。
- [0131] 本発明において、層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含む組成物における層状構造を有する炭素質材料の含有量は、特に制限されないが、薄片状カーボン分散体を製造するために用いられる組成物の総量を100質量%として、30質量%以下が好ましく、0.001～20質量%がより好ましく、0.1～10質量%がさらに好ましい。なお、層状構造を有する炭素質材料の含有量は、薄いほうが薄片化（層間剥離）がより起こりやすいために薄片状カーボンをより効率的に得られ、処理回数をより少なくできる傾向があるとともに、粘度を適切に維持してせん断処理等を行いやすい傾向がある。一方、層状構造を有

する炭素質材料の含有量が濃いほうがより生産性に優れている。このため、薄片化の効率、粘度、生産性等のバランスの観点から、層状構造を有する炭素質材料の含有量を適宜設定することが好ましい。なお、炭素質材料分散体を使用する場合は、当該薄片状カーボン分散体中の層状構造を有する炭素質材料の含有量を上記範囲内とすることが好ましい。

[0132] 親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物

親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物としては、上記したものを採用できる。

- [0133] 本発明において、薄片状カーボン分散体を製造するために用いられる組成物における親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量は、特に制限されないが、薄片状カーボン分散体を製造するために用いられる組成物の総量を100質量%として、0.01～50質量%が好ましく、0.1～40質量%がより好ましく、0.5～30質量%がさらに好ましい。一方、本発明において、薄片状カーボン分散体を製造するために用いられる組成物における親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量は、層状構造を有する炭素質材料100質量部に対して、1～1000質量部が好ましく、20～500質量部がより好ましく、30～300質量部がさらに好ましい。なお、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量は、薄いほうが相対的に層状構造を有する炭素質材料の含有量が大きくなり水硬性組成物の強度が向上しやすいとともに、安価に処理しやすい。一方、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量が濃いほうが薄片化（層間剥離）がより起こりやすいために薄片状カーボンをより効率的に得られる傾向があるが、粘度が高くなると逆に薄片化効率が下がる可能性もある。このため、水硬性組成物の強度、コスト、薄片化の効率等のバランスの観点から、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の含有量を適宜設定することが好ましい。なお、この製造方法において、炭素質材料分散体を使用する場合は、当該炭素質材料分散体中の親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合

物の含有量を上記範囲内とすることが好ましい。

[0134] 溶媒

上記した薄片状カーボン分散体の製造方法においては、上記のとおり、層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含む組成物を用いて、特定の処理を行うことが好ましいが、層状構造を有する炭素質材料の薄片化効率、得られる水硬性組成物の強度向上等の観点から、層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含む炭素質材料分散体に対して、特定の処理を行うことが好ましい。

[0135] この炭素質材料分散体としては、分散液として形成してもよいし、基板上に塗膜として形成してもよい。

[0136] この際、炭素質材料分散体（炭素質材料分散液又は炭素質材料塗膜）を製作するために使用される溶媒としては、上記したものを採用できる。

[0137] 本発明において、溶媒を使用した炭素質材料分散体を用いて特定の処理を行う場合、炭素質材料分散体中の溶媒の総量は、特に制限されないが、層状構造を有する炭素質材料の薄片化効率、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の溶解度等の観点から、炭素質材料分散体の総量を100質量%として、50～99.9998質量%が好ましく、60～99.998質量%がより好ましく、70～99.98質量%がさらに好ましい。

[0138] 本発明において、溶媒を使用した炭素質材料分散体を用いて特定の処理を行う場合、炭素質材料分散体は、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物分散体に層状構造を有する炭素質材料を投入してもよいし、層状構造を有する炭素質材料分散体に親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物を投入してもよい。また、溶媒中に、層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを同時に投入してもよい。

[0139] 他の成分

本発明において、層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和

性の高い疎水基を有する有機化合物とを含む組成物（例えば、炭素質材料分散体等）には、他の成分を含ませてもよい。これにより、最終的に得られる薄片状カーボン分散体や水硬性組成物用添加剤中にも、これら他の成分を含ませることができる。このような他の成分としては、上記したものを採用でき、本発明の効果を損なわない範囲で使用してもよい。

[0140] ただし、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の水溶性、薄片状カーボンの分散性、水硬性組成物に対する強度向上特性等の観点からは、他の成分の含有量は少ないことが好ましく、炭素質材料分散体の総量を100質量%として、0.00001～5質量%が好ましく、0.0001～2質量%がより好ましい。

[0141] せん断処理（摩砕法）

本発明では、磨砕法を採用する場合、上記のとおり、回転する回転盤と、前記回転盤と略平行に設置された盤との間に、層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含む組成物を設置し、前記回転盤と前記盤との最短距離が200 μ m以下となるように調整しながら、前記組成物中の炭素質材料に対してせん断を加える処理を行うことが好ましい。なお、炭素質材料分散体を使用する場合には、回転する回転盤と、前記回転盤と略平行に設置された盤との間に、炭素質材料分散体を設置し、前記回転盤と前記盤との最短距離が200 μ m以下となるように調整しながら、前記炭素質材料分散体中の炭素質材料に対してせん断を加える処理を行うことが好ましい。

[0142] せん断処理を施すことにより、層状構造を有する炭素質材料の微粒化が起こるために、条件によってはグラフェン構造を維持できない可能性もあるが、層状構造を有する炭素質材料の薄片化を効率よく行うことができ、処理時間を低減することができる。このようなせん断処理を施す際の前記回転盤と前記盤とは略平行に設置されているが、厳密に平行でなくてもよい。具体的には、前記回転盤に垂直な軸と、前記盤に垂直な軸とのなす角は10°以下が好ましく、5°以下がより好ましい。なお、前記回転盤に垂直な軸と、前

記盤に垂直な軸とが厳密に平行であることが最も好ましい。このようなせん断処理を施す際の二面間の最短距離は、層状構造を有する炭素質材料の薄片化を十分に行うことができるものであれば特に制限はないが、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。せん断処理を施す際の二面間の最短距離は短いほど薄片化効率に優れており、通常 $0\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、本発明において、せん断処理を施す際の二面間の最短距離とは、回転盤と盤との間の実測の最短距離から層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含む組成物の厚みを除いた距離を意味する。つまり、回転盤と盤との間の実測の最短距離が $0\text{ }\mu\text{m}$ であることは、回転盤と盤との間に密接するように層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含む組成物を設置する、つまり、回転盤と盤との間に、層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物以外の空間は存在しないことを意味する。なお、前記回転盤と前記盤とは略平行に設置されているが、前記回転盤と前記盤との距離は場所によって異なることもある。この場合、前記回転盤と前記盤との最短距離は、前記回転盤と前記盤との間の距離のうち、最も短い箇所の距離を意味する。また、必ずしもあらかじめ前記回転盤と前記盤とを空ける必要はなく、前記回転盤と前記盤との間に処理する材料を挟んでもよく、また、前記回転盤と前記盤とを接触させておき、層状構造を有する炭素質材料が挟まることにより前記回転盤と前記盤との間が広がる状態になってもよい。このようなせん断処理は、盤状のものを回転させる機構があればよく、石臼、振動式ミキサー、スピンドーター、グラインダー等を用いて行い得る。

- [0143] この際使用できる前記回転盤と前記盤の大きさは特に制限はなく、 $5\sim 500\text{ mm}$ が好ましく、 $10\sim 200\text{ mm}$ がより好ましい。また、せん断処理を行う際の回転盤の回転数は特に制限はなく、層状構造を有する炭素質材料の薄片化を十分に行うことができる範囲とすることが好ましく、例えば、 $1000\sim 10000\text{ rpm}$ が好ましく、 $1500\sim 3000\text{ rpm}$ がより好

ましい。

- [0144] このようなせん断処理をすることにより、盤と層状構造を有する炭素質材料、層状構造を有する炭素質材料と層状構造を有する炭素質材料を接触させて層状構造を有する炭素質材料に対して層状構造を有する炭素質材料のグラフェン層と平行方向にせん断をかけることができる。
- [0145] せん断処理における前記回転盤と前記盤との間の最短距離を小さくし、回転盤の回転速度を早くすることにより、条件をより強くすることが可能であり、層状構造を有する炭素質材料の薄片化をより効率よく行うことができ、処理時間をより低減することができる。このせん断操作は、1回以上、好ましくは3回以上行い得る。
- [0146] せん断処理を行う温度は特に制限はなく、層状構造を有する炭素質材料の薄片化を十分にを行うことができる温度とすればよく、0℃以上、さらに0～100℃、特に20～95℃とし得る。なお、せん断処理を行う温度は、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物の溶解度が高い条件がよく、温度が高いほうが溶解度が増す場合は高温のほうが好ましく、曇点を有する水溶性化合物を使用する場合は曇点以下の温度に保持することが好ましい。
- [0147] 上記のせん断処理を行う前に、層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とをよく接触させるため、攪拌装置、超音波分散装置等を用いて組成物を作製する前にあらかじめ攪拌し、層状構造を有する炭素質材料表面に、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物をなじませておいてもよい。
- [0148] なお、本発明において、層状構造を有する炭素質材料として、酸化黒鉛を使用する場合には、上記せん断処理を施した分散体中には、薄片状カーボンの酸化物として存在している。このため、層状構造を有する炭素質材料として、酸化黒鉛を使用する場合には、後処理として還元処理を施すことが好ましい。還元処理としては、化学還元、電気化学還元等、種々の方法が採用できるが、化学還元が好ましい。なかでも、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリ

ウム等のような還元剤による化学還元が好ましい。還元剤量は、薄片状カーボンの酸化物100質量部に対して、1～1000質量部が好ましく、20～500質量部がより好ましく、30～300質量部がさらに好ましい。また、還元時に加熱を行うとより還元しやすくなる。加熱温度は、40～200℃が好ましく、50～150℃がより好ましく、60～120℃がさらに好ましい。還元時間は10分～64時間が好ましく、30分～48時間がより好ましく、1～24時間がさらに好ましい。ただし、グラフェン構造が過度に破壊されない程度とすることが好ましい。

[0149] 上記した製造方法によれば、薄片状カーボンは、上記した薄片状カーボン分散体として得られ得る。この製造方法では、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物を含んでいるため、薄片状カーボン分散体においても、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物が含まれている。この親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物は、薄片状カーボン表面に吸着して溶媒中で薄片状カーボンを高濃度に孤立分散させることも可能であるため、薄片状カーボン分散体においては分散剤としても機能する。なお、本発明においては、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物は、薄片状カーボン表面に吸着しているが、吸着量の指標として、TG-DTA（熱重量分析）によって450℃まで加熱した際に、吸着水の影響を排除することができる100～450℃の範囲における重量減少が、2.00～20.00質量%であることが好ましく、3.00～10.00質量%であることがより好ましい。これにより、水硬性組成物の強度を特に向上させやすい。また、前記親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物は市販品を用いることができ、コスト及び分散性の両方で従来品より優位性がある。さらに、この親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物は、薄片状カーボン表面に残存することによって、水硬性組成物に対して十分な強度を付与することができる。ただし、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物が、薄片状カーボン表面に吸着せずに、薄片状カーボン近傍に存在していてもよい。薄片状カ

ーボン表面に吸着していない状態でも、薄片状カーボンの間に存在していることで薄片状カーボン同士のファンデルワールス力による強い凝集を防止しやすく、コンクリートへの添加後の分散を促進しやすい。水硬性組成物用添加剤が固体状であり、薄片状カーボン表面に吸着している有機化合物以外も含める場合、薄片状カーボンの凝集防止効果、分散促進効果、コンクリートとの有機物を介した相互作用等の観点から、薄片状カーボン100質量部に対して、水硬性組成物用添加剤に含まれる親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物は、1～1000質量部であることが好ましく、100～200質量部であることがより好ましい。

[0150] また、従来の酸化処理及び還元処理を行う方法においては、還元処理の際にプラスチック基板が加水分解されること、還元処理を施すと薄片状カーボンが凝集するため分散体として存在し得ないこと等から、プラスチック基板上に薄片状カーボン分散体を形成することは不可能であったが、本発明においては、上記親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物を含ませつつ特定の処理を行うことで、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のプラスチック基板が加水分解を受けることなく、薄片状カーボン分散体を基板上に形成することも可能である。

[0151] 加圧処理（高圧分散法）

本発明では、高圧分散法を採用する場合、上記のとおり、層状構造を有する炭素質材料と、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含む組成物に対して、30MPa以上の加圧処理を行うことが好ましい。

[0152] 加圧処理を施すことにより、層状構造を有する炭素質材料の微粒化が起こるために、条件によってはグラフェン構造を維持できない可能性もあるが、層状構造を有する炭素質材料の薄片化を効率よく行うことができ、処理時間を低減することができる。このような加圧処理を施す際の加圧レベルは、層状構造を有する炭素質材料の薄片化を十分に行うことができるものであれば特に制限はないが、30MPa以上が好ましく、50～400MPaがより

好ましく、 $100\sim300\text{MPa}$ がさらに好ましい。このような加圧処理は、高圧分散装置や超臨界水作製装置等を用いて行い得る。高圧分散装置は力学的な圧力をかけることにより分散することができ、超臨界水作製装置においては、水を加熱することにより系の圧力を上げることができる。

- [0153] このような加圧により、例えば、
- (i) 2個以上の前記炭素質材料分散体同士を衝突させること、
 - (ii) 前記炭素質材料分散体と金属又はセラミックス材料（炭化ケイ素、アルミナ等高硬度の材料）とを衝突させること、
 - (iii) 前記炭素質材料分散体を断面積 1cm^2 以下の空間を通過させること
- 等の処理を行い得る。
- [0154] 上記(i)及び(ii)によれば、加圧条件をより強くすることが可能であり、層状構造を有する炭素質材料の薄片化をより効率よく行うことができ、処理時間をより低減することができる。また、上記(iii)によれば、グラフェン構造をより維持しつつ、層状構造を有する炭素質材料の薄片化をより適切に行うことができる。この加圧操作を1回以上、好ましくは10回以上行うことができる。
- [0155] 加圧温度は特に制限はなく、層状構造を有する炭素質材料の薄片化を十分に行うことができる温度とすればよく、上記(i)及び(ii)の場合は $0\sim100^{\circ}\text{C}$ 、特に $20\sim95^{\circ}\text{C}$ とし得る。また、上記(iii)の場合、力学的に圧力をかける場合は、 $0\sim100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、水の超臨界状態により圧力を生み出す場合は、 $373\sim700^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $380\sim450^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。
- [0156] なお、前記加圧処理を行う際には、予備処理（前処理）として、超音波分散処理を行い、層状構造を有する炭素質材料の微粒化を行っておくことが好ましい。これにより、目詰まり防止等の効果を有し得る。
- [0157] 超音波分散処理を施す際の出力は特に制限はないが、層状構造を有する炭素質材料の薄片化の観点から、通常行われる超音波分散処理（ $40\sim50\text{W}$

程度)よりも強力なものとすることが好ましい。具体的には、超音波分散処理の出力は、100W以上が好ましく、300～20000Wがより好ましく、400～18000Wがさらに好ましい。

[0158] 超音波分散温度は特に制限はなく、層状構造を有する炭素質材料の薄片化を十分に行うことができる温度とすればよく、0～80℃、特に10～70℃とし得る。超音波分散時間は特に制限はなく、層状構造を有する炭素質材料の薄片化を十分に行うことができる時間とすればよく、1～600分、特に3～120分とし得る。

[0159] また、これらの処理の前処理又は後処理として、通常の機械的攪拌、乳化装置による分散処理、ビーズミルによる分散処理等の他の分散装置による分散処理を併用してもよい。

[0160] なお、本発明において、層状構造を有する炭素質材料として、酸化黒鉛を使用する場合には、上記加圧処理を施した分散体中には、薄片状カーボンの酸化物として存在している。このため、層状構造を有する炭素質材料として、酸化黒鉛を使用する場合には、後処理として還元処理を施すことが好ましい。還元処理としては、化学還元、電気化学還元等、種々の方法が採用できるが、化学還元が好ましい。なかでも、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム等のような還元剤による化学還元が好ましい。還元剤量は、薄片状カーボンの酸化物100質量部に対して、1～1000質量部が好ましく、10～500質量部がより好ましく、50～300質量部がさらに好ましい。また、還元時に加熱を行うとより還元しやすくなる。加熱温度は、40～200℃が好ましく、50～150℃がより好ましく、60～120℃がさらに好ましい。還元時間は10分～64時間が好ましく、30分～48時間がより好ましく、1～24時間がさらに好ましい。ただし、グラフェン構造が過度に破壊されない程度とすることが好ましい。

[0161] (2-3) 本発明の水硬性組成物用添加剤の製造方法

本発明の水硬性組成物用添加剤は、上記の薄片状カーボン分散体から必要に応じて溶媒を除去することで得ることができる。

[0162] 溶媒を除去するためには、薄片状カーボン分散体を濃縮する方法が挙げられ、薄片状カーボン分散体の乾燥の他、基板上に薄片状カーボン分散体をスピコートや塗布後に乾燥する方法、通常の固液分離により本発明の熱伝導材料を回収する方法等により実施することができる。固液分離を行う方法としては、例えば、通常の固液分離に使用されている方法、例えば、濾紙、ガラスフィルター等を用いて濾過する方法；遠心分離後に濾過する方法；減圧濾過器を使用する方法を例示できる。次に、乾燥方法としては、特に限定されず、例えば、温風乾燥機等を用いて50～200℃程度で1～24時間程度乾燥させる方法を例示できる。

[0163] 本発明において、上記の薄片状カーボン分散体から必要に応じて溶媒を除去したものを使用することができるが、必要に応じて、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物を除去することもできる。そのうえで、改めて、後述の化学混和剤を添加して、本発明の水硬性組成物用添加剤とすることもできる。具体的には、炭素と親和性の高い疎水基と、親水基とを有する水溶性化合物は、薄片状カーボン組成物を水、有機溶媒等で洗浄することにより除去することができる。洗浄処理は水及び有機溶媒以外にも、希酸又は希アルカリで洗浄することによっても除去できる。なお、炭素と親和性の高い疎水基と、親水基とを有する水溶性化合物が有機アンモニウム塩の場合は、150～400℃、好ましくは200～350℃の熱処理により有機アンモニウム塩が分解されるため、熱処理によっても炭素と親和性の高い疎水基と、親水基とを有する水溶性化合物を除去することができる。

[0164] 従来の分散剤は、分散剤分子と薄片状カーボンとの疎水性相互作用を利用して吸着していると考えられ、また分子量が比較的大きいため、その吸着力も大きいと考えられる。他方、本発明で用いる炭素と親和性の高い疎水基と、親水基とを有する水溶性化合物は薄片状カーボンと化学結合はしておらず、また分子量が小さいため従来品と比べて吸着力も弱い。よって、本発明で用いる水溶性化合物は従来品よりも薄片状カーボン組成物から除去し易いという利点がある。

- [0165] 炭素と親和性の高い疎水基と、親水基とを有する水溶性化合物を除去するための洗浄は、薄片状カーボン組成物と洗浄液とを接触させることにより行うことができる。洗浄液としては、炭素と親和性の高い疎水基と、親水基とを有する水溶性化合物を溶解できるものであれば、水、各種の有機溶媒等が使用できる。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）等のアルコール（特に炭素数1～6のアルコール）、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が使用できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。
- [0166] これらの中でも、洗浄後に薄片状カーボン組成物から短時間で蒸発する有機溶媒が好ましい。有機溶媒としては、常圧における沸点が50～250℃程度、特に60～200℃程度のもの、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が例示できる。
- [0167] また、上記のように、炭素と親和性の高い疎水基と、親水基とを有する水溶性化合物を除去するための洗浄を、薄片状カーボン組成物と希酸又は希アルカリとを接触させ、次いで水洗することにより行ってもよい。希酸は、0.1～5%塩酸が好ましく、希アルカリは0.1～3%アンモニア水が好ましい。
- [0168] 洗浄操作は、洗浄液と薄片状カーボン組成物とを接触させればよい。例えば、薄片状カーボン分散体から回収された薄片状カーボン組成物を、洗浄液中に室温で静かに浸漬させるのが好ましい。浸漬時間は、薄片状カーボン組成物の形状を維持するために、30分以内が好ましく、20分以内がより好ましい。
- [0169] 洗浄液の使用量は、洗浄を行うに有効な量であれば特に限定されず、広い範囲から適宜選択できるが、一般には、薄片状カーボン組成物100質量部に対して、洗浄液を100～100000質量部程度、特に1000～5000質量部程度使用すると良好な結果が得られる。
- [0170] 3. 水硬性組成物
本発明の水硬性組成物は、上記した本発明の水硬性組成物用添加剤を含有

する。本発明の水硬性組成物において、本発明の水硬性組成物用添加剤以外の構成は、従来の水硬性組成物と同様とすることができる。

[0171] 具体的には、本発明の水硬性組成物は、本発明の水硬性組成物用添加剤と、水硬性成分（水硬性粉体等）とを含有することが好ましい。

[0172] 水硬性成分（水硬性粉体等）としては、特に制限はなく、例えばセメントを使用することができ、ポルトランドセメント、混合セメント等が挙げられる。これらのセメントは、公知又は市販品を用いることができる。これらの水硬性成分（水硬性粉体等）は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0173] 本発明の水硬性組成物において、水硬性成分（水硬性粉体等）の含有量は、特に制限はなく、充填性、流動性、硬化後の強度等の観点から、本発明の水硬性組成物 1 m³あたり、200～2,000 kg/m³が好ましく、2400～1,500 kg/m³がより好ましい。

[0174] また、本発明の水硬性組成物において、本発明の水硬性組成物用添加剤の含有量は、充填性、流動性、硬化後の強度等の観点から水硬性成分（水硬性粉体等）100質量部に対して、0.01～10質量部が好ましく、0.03～1質量部がより好ましい。

[0175] また、本発明の水硬性組成物において、水の含有量は、充填性、流動性、硬化後の強度等の観点から、水硬性成分（水硬性粉体等）100質量部に対して、5～80質量部が好ましく、10～70質量部がより好ましい。なお、本発明の水硬性組成物用添加剤が水を含んでいる場合は、本発明の水硬性組成物用添加剤中の水との合計で、上記範囲内となるように、水の添加量を調整することが好ましい。

[0176] 本発明の水硬性組成物には、上記した本発明の水硬性組成物用添加剤及び水硬性成分（水硬性粉体等）以外に、さらに、骨材（珪砂、川砂、陸砂、山砂、海砂、高炉スラグ細骨材、石粉、シリカヒューム、フライアッシュ、天然ゼオライト、合成ゼオライト、軽石、カオリン等の細骨材；川砂利、陸砂利、山砂利、海砂利、碎石、石灰砂利、高炉スラグ粗骨材等の粗骨材等）及

び水を含めてもよい。

[0177] なお、本発明の水硬性組成物用添加剤には、上記した親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物を含んでいるため、化学混和剤の添加は必ずしも必須というわけではないが、充填性、流動性等の観点から、さらに、化学混和剤を含めてもよい。

[0178] また、化学混和剤としては、特に制限されるわけではないが、水硬性組成物において従来から使用されるものを使用することができ、例えば、上記親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物において説明したものを使用することができる。この際、本発明の水硬性組成物用添加剤中に含まれる親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物と同じ種類のものを使用することもでき、異なる種類のものを使用することもできる。

[0179] 化学混和剤を使用する場合、その使用量は、充填性、流動性、硬化後の強度等の観点から適宜選択され、本発明の効果を損なわない範囲で使用すればよいが、通常、水硬性成分（水硬性粉体等）100質量部に対して、0.0005～10質量部が好ましく、0.001～6質量部がより好ましい。

[0180] 本発明の水硬性組成物には、他にも、本発明の効果を損なわない範囲において、膨張剤、起泡剤、発泡剤、防水剤等を含ませることもできる。

[0181] 本発明の水硬性組成物の製造方法は、本発明の水硬性組成物用添加剤を使用すること以外は従来と異なることはなく、常法にしたがって製造することができる。また、本発明の水硬性組成物の硬化方法も、従来と異なることはなく、常法にしたがって行うことができる。

実施例

[0182] 以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。但し本発明は実施例に限定されない。

[0183] なお、化学混和剤は、水溶液で供給されており、製品により濃度が異なる。グラフェンと分散剤の比率は一般に固体物質との質量比で議論するため、濃度を測定した。結果は以下の通りである。

マスターポゾリスNo. 70（BASFジャパン（株）製；リグニンスルホ

ン酸とポリオールとの複合体) : 40.21 質量%

マスターポリヒード15S (BASFジャパン(株)製; リグニンスルホン酸とポリカルボン酸エーテルとの複合体) : 16.37 質量%

マスターグレニウムSP8SB (BASFジャパン(株)製; ポリカルボン酸エーテル系化合物と分子内架橋ポリマーの複合体) : 17.92 質量%

マスターグレニウムSP8SV (BASFジャパン(株)製; ポリカルボン酸エーテル系化合物) : 17.81 質量%

マスターイス3030 (BASFジャパン(株)製; PAE化合物) : 23.21 質量%

マイティ3000S (花王(株)製; ポリエーテル系ポリカルボン酸化合物) : 20.96 質量%

マイティ3000H (花王(株)製; ポリエーテル系ポリカルボン酸化合物) : 24.47 質量%。

[0184] [実施例1: 薄片状カーボン分散液の分散性]

実施例1-1

500gの天然黒鉛(伊藤黒鉛工業(株)製)とポリオキシエチレンナフタリルエーテル(分子量1200~1300)250gと水9250gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300mmのセラミックグラインダーを用いて、1700rpmでせん断処理を1回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約10μmであった。

[0185] 得られた薄片状カーボンの分散液40g(薄片状カーボン2gを含む)を減圧濾過し、得られたケーキに水を加え100gとする操作を3回繰り返し、薄片状カーボンを2g含む分散液100gを作製した。

[0186] この薄片状カーボン分散液に対して、マスターポゾリスNo.70(BASFジャパン(株)製)の水溶液を12g添加し、600Wの超音波分散装置を用いて、1分間分散処理を加え、表1に示す組成の薄片状カーボン分散液を製造した。

[0187] 実施例1-2

実施例 1-1 において、得られた薄片状カーボン分散液に対して、マスターポゾリス N o. 70 (BASF ジャパン (株) 製) の代わりに、マスターポリヒード 15 S (BASF ジャパン (株) 製) を 12 g 添加すること以外は同様に、表 1 に示す組成の薄片状カーボン分散液を製造した。

[0188] 実施例 1-3

マスターポゾリス N o. 70 (BASF ジャパン (株) 製) 12 g を、水 24 g で希釈し、実施例 1-1 において、得られた薄片状カーボン分散液に対して添加したこと以外は同様に、表 1 に示す組成の薄片状カーボン分散液を製造した。これにより、化学混和剤の固形分濃度を、実施例 2 と同程度になるように調整した。

[0189] 実施例 1-4

実施例 1-1 で得られた薄片状カーボン分散液から、薄片状カーボン 0.2 g、水 9.8 g 及びマスターポゾリス N o. 70 (BASF ジャパン (株) 製) 1.2 g からなる薄片状カーボン分散液を取り出し、そこに水 30 g 及びマスターポゾリス N o. 70 (BASF ジャパン (株) 製) 3.6 g を添加し、表 1 に示す組成の薄片状カーボン分散液を製造した。この組成は、後述の試験において、薄片状カーボン 125 g / コンクリート m³ に相当する。

[0190] 実施例 1-5

実施例 1-2 で得られた薄片状カーボン分散液から、薄片状カーボン 0.2 g、水 9.8 g 及びマスターポリヒード 15 S (BASF ジャパン (株) 製) 1.2 g からなる分散液を取り出し、そこに水 30 g 及びマスターポリヒード 15 S (BASF ジャパン (株) 製) 3.6 g を添加し、表 1 に示す組成の薄片状カーボン分散液を製造した。この組成は、後述の試験において、薄片状カーボン 125 g / コンクリート m³ に相当する。

[0191] 実施例 1-6

実施例 1-4 で得られた分散液を、薄片状カーボンの水に対する濃度が 0.005 質量% となるように水で希釈し、表 1 に示す組成の薄片状カーボン

分散液を製造した。既報において、水に対する濃度が0.01質量%を下回ると分散性が向上する事例が存在するため実施した。

[0192] 試験例1：分散性

実施例1～6で得られた分散液の分散性を静置した後に、分散性を目視で沈殿状態の有無等を観察し、

A：分散処理の終了後10分経過後も分散している

B：分散処理の終了直後から、懸濁状の物質が発生する

として評価した。結果を表1に示す。この結果、実施例1-1～1-6のいずれも分散性に優れており、なかでも、実施例1-1、1-3及び1-4が、特に分散性に優れていた。

[0193] [表1]

	実施例					
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
薄片状カーボン (g)	2	2	2	0.2	0.2	0.2
水 (g)	98	98	112	39.8	39.8	4000
化学混和剤						
MP70 (g)	12	—	12	4.8	—	—
MP15S (g)	—	12	—	—	4.8	4.8
分散性	A	A	A	A	A	A

[0194] [実施例2：モルタル（その1）]

実施例2-1

1000gの天然黒鉛（伊藤黒鉛工業（株）製）とポリオキシエチレンナフタリルエーテル（分子量1200～1300）100gと水18900gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300mmのセラミックグラインダーを用いて、1700rpmでせん断処理を1回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約10μmであった。

[0195] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は1～20μmであった。

[0196] 以下、JIS R5201「セメントの物理試験方法」の11. 強さ試験

に用いられるモルタルの配合（セメント450g、標準砂1350g、水25g）をベースとした組成のモルタルを製造した。

[0197] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた薄片状カーボン分散液22.75gと、マスターポリヒード15S（BASFジャパン（株）製）4.4gと、水218.58gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転、公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、細骨材として砂（JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転、公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転、公転速度：毎分125±10回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転、公転速度：毎分125±10回転）し、さじで10回かき混ぜ、表2に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0198] なお、本実施例において、薄片状カーボンを0.73g含んでいることは、設計基準強度 24 N/mm^2 の24-12-20Nの配合でセメント量が307kg/コンクリート m^3 であり、そこに固体の薄片状カーボンを500g投入することを想定した上で、本実施例のモルタルの配合のセメント量が450gであることから算出した。

[0199] また、マスターポリヒード15Sの固形分量4.40gは、上記コンクリートの配合で、混和剤を3kg/コンクリート m^3 投入することを想定して算出した。

[0200] 実施例2-2

500gの天然黒鉛（伊藤黒鉛工業（株）製）とポリオキシエチレンナフタリルエーテル（分子量1200～1300）250gと水9250gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300mmのセラミックグラインダーを用いて、1700rpmでせん断処理を1回施した。

なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 $10\ \mu\text{m}$ であった。

[0201] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレクサイズ (大きさ) は $1\sim 20\ \mu\text{m}$ であった。

[0202] 以下、JIS R5201「セメントの物理試験方法」の11. 強さ試験に用いられるモルタルの配合 (セメント 450 g 、標準砂 1350 g 、水 225 g) をベースとした組成のモルタルを製造した。

[0203] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー (Hobart社製 N50) を用いて、普通ポルトランドセメント (住友大阪セメント (株) 製) 450 g と、得られた薄片状カーボン分散液 12.46 g と、マスターポリヒード15S (BASFジャパン (株) 製) 4.4 g と、水 208.87 g とを、30秒間低速練り混ぜ (自転速度: 毎分 140 ± 5 回転, 公転速度: 毎分 62 ± 5 回転) し、次いで、細骨材として砂 (JIS標準砂) 1350 g を添加しながら30秒間低速練り混ぜ (自転速度: 毎分 140 ± 5 回転, 公転速度: 毎分 62 ± 5 回転) し、次いで、30秒間高速練り混ぜ (自転速度: 毎分 285 ± 10 回転, 公転速度: 毎分 125 ± 10 回転) し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ (自転速度: 毎分 285 ± 10 回転, 公転速度: 毎分 125 ± 10 回転) し、さじで10回かき混ぜ、表2に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0204] なお、本実施例において、薄片状カーボンを 0.73 g 含んでいることは、設計基準強度 24 N/mm^2 の $24-12-20\text{ N}$ の配合でセメント量が 307 kg /コンクリート m^3 であり、そこに固体の薄片状カーボンを 500 g 投入することを想定した上で、本実施例のモルタルの配合のセメント量が 450 g であることから算出した。

[0205] また、マスターポリヒード15Sの固形分量 4.40 g は、上記コンクリートの配合で、混和剤を 3 kg /コンクリート m^3 投入することを想定して算出した。

[0206] 実施例 2-3

80 g の天然黒鉛（伊藤黒鉛工業（株）製）とマスターポリヒード 15 S（BASF ジャパン（株）製）480 g と水 3440 g を混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径 300 mm のセラミックグラインダーを用いて、1700 rpm でせん断処理を 2 回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 10 μ m であった。

[0207] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は 1～20 μ m であった。

[0208] 得られた分散液 10 g を水で 10 倍に希釈し、ろ過を行った。ろ過で得られたケーキをさらに 100 g の水に分散し、減圧ろ過、水の掛け洗いをを行う工程を 3 回繰り返し、洗浄を行った。得られたろ物を 150℃ で乾燥し、黒色の固体を得た。

[0209] 得られた固体を TGA-DTA（熱重量分析）により分析したところ、吸着水の影響を排除した 100～450℃ の重量減少は 5.36% であり、有機物を多く吸着していることが分かった。

[0210] 以下、JIS R5201「セメントの物理試験方法」の 11. 強さ試験に用いられるモルタルの配合（セメント 450 g、標準砂 1350 g、水 225 g）をベースとした組成のモルタルを製造した。

[0211] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart 社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450 g と、得られた薄片状カーボン分散液 46.42 g と、水 179.31 g とを、30 秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 $\pm$ 5 回転、公転速度：毎分 62 $\pm$ 5 回転）し、次いで、細骨材として砂（JIS 標準砂）1350 g を添加しながら 30 秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 $\pm$ 5 回転、公転速度：毎分 62 $\pm$ 5 回転）し、次いで、30 秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 $\pm$ 5 回転、公転速度：毎分 62 $\pm$ 5 回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30 秒間揺

き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 ± 5 回転，公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、さじで10回かき混ぜ、表2に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0212] なお、本実施例において、薄片状カーボンを 0.73 g 含んでいることは、設計基準強度 24 N/mm^2 の $24-12-20\text{ N}$ の配合でセメント量が 307 kg ／コンクリート m^3 であり、そこに固体の薄片状カーボンを 500 g 投入することを想定した上で、セメント量が 450 g であることから算出した。

[0213] また、マスターポリヒード15Sの固形分量 4.38 g は、上記コンクリートの配合で、混和剤を 3 kg ／コンクリート m^3 投入することを想定して算出した。

[0214] 試験例2：モルタルのフレッシュ性状

実施例2-1～2-3で得られたモルタルを製造1日後にモールドから脱型し、凝結・硬化状況を目視で確認した。この結果、実施例2-1～2-3のいずれにおいても、異常は見られなかった。

[0215] 試験例3：スランプフローの経時変化

実施例2-1～2-3について、各2バッチ分のモルタルを製造し実施例2-1～2-3毎に試料を1つに合わせた後、セメントの物理試験方法（JIS R5201）に準拠して、5打フローを計測した。結果を表2に示す。

[0216]

[表2]

	実施例		
	2-1	2-2	2-3
セメント (g)	450	450	450
砂 (g)	1350	1350	1350
薄片状カーボン (g)	0.73	0.73	0.73
分散剤 (g)	0.073	0.365	—
化学混和剤 MP15S (g)	4.40	12	—
水 (g)	220.53	220.24	220.62
合計 (g)	225.73	225.73	225.73
モルタルフレッシュ性状	異常なし	異常なし	異常なし
5打フロー			
練り直後 (mm)	188	192	191
30分後 (mm)	190	191	189
フローロス (mm)	-2	1	2

[0217] [実施例3：コンクリート]

比較例3-1

ベースコンクリートの配合として、設計基準強度 24 N/mm^2 程度とし、コンクリート 1 m^3 あたり、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）を 305 kg/m^3 、粗骨材として西島産砕石を 997 kg/m^3 、細骨材として揖斐川産川砂を 569 kg/m^3 、細骨材として茨木産砕砂を 246 kg/m^3 、化学混和剤としてマスターポリヒード15S（BASFジャパン（株）製）を 3.0 kg/m^3 、水を 168 kg/m^3 とし、水／セメント比（W／C）を55質量%、細骨材率（s／a）を45.0%、目標スランプを12cm、目標空気量を4.5質量%の配合に対し、コンクリートの練り混ぜ量が35Lとなる数量に対して、以下のように調製した。

[0218] 水 5.775 kg と化学混和剤としてマスターポリヒード15S（BASFジャパン（株）製）を 0.105 kg とを混合し、練り混ぜ水を得た。

[0219] その後、粗骨材として西島産砕石を 34.895 kg 投入し、細骨材として揖斐川産川砂を 19.915 kg 投入し、普通ポルトランドセメント（住

友大阪セメント（株）製）を10.675kg投入し、細骨材として茨木産砕砂を8.610kg投入し、強制2軸型ミキサー（光洋機械産業（株）製KBHS-50R。軸回転数44rpm）で10秒空練りし、次に、得られた練り混ぜ水を投入し、90秒間練り混ぜ、比較例3-1のコンクリートを製造した。

[0220] 実施例3-1

750gの天然黒鉛（伊藤黒鉛工業（株）製）とポリオキシエチレンナフタリルエーテル（分子量1200～1300）375gと水13875gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300mmのセラミックグラインダーを用いて、1700rpmでせん断処理を1回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約10μmであった。

[0221] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は1～20μmであった。

[0222] 練り混ぜ水を製造する際に、得られた薄片状カーボン分散液を0.2418kg添加し、水の量を調整すること以外は比較例3-1と同様に、実施例3-1のコンクリートを製造した。これにより、薄片状カーボンの添加量は、350g／コンクリートm³である。

[0223] 実施例3-2

750gの天然黒鉛（伊藤黒鉛工業（株）製）とポリオキシエチレンナフタリルエーテル（分子量1200～1300）375gと水13875gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300mmのセラミックグラインダーを用いて、1700rpmでせん断処理を5回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約10μmであった。

[0224] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は1～15μmであった。

[0225] 練り混ぜ水を製造する際に、得られた薄片状カーボン分散液を0.235

6 kg 添加し、水の量を調整すること以外は比較例 3-1 と同様に、実施例 3-2 のコンクリートを製造した。これにより、薄片状カーボンの添加量は、350 g/コンクリート m³である。

[0226] 実施例 3-3

練り混ぜ水を製造する際に、実施例 3-1 で得られた薄片状カーボン分散液を 0.4836 kg 添加し、水の量を調整すること以外は比較例 3-1 と同様に、実施例 3-3 のコンクリートを製造した。これにより、薄片状カーボンの添加量は、700 g/コンクリート m³である。

[0227] 実施例 3-4

練り混ぜ水を製造する際に、実施例 3-2 で得られた薄片状カーボン分散液を 0.4712 kg 添加し、水の量を調整すること以外は比較例 3-1 と同様に、実施例 3-4 のコンクリートを製造した。これにより、薄片状カーボンの添加量は、700 g/コンクリート m³である。

[0228]

[表3]

	比較例	実施例			
	3-1	3-1	3-2	3-3	3-4
セメント (kg)	10.675	10.675	10.675	10.675	10.675
粗骨材 (kg)	34.895	34.895	34.895	34.895	34.895
細骨材 1 (kg)	19.915	19.915	19.915	19.915	19.915
細骨材 2 (kg)	8.610	8.610	8.610	8.610	8.610
薄片状カーボン分散液 (kg)	—	0.2418	0.2356	0.4836	0.4712
化学混和剤 MP15S (g)	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105
水 (g)	5.775	5.545	5.552	5.316	5.328
練り量 (L)	35	35	35	35	35

[0229] 試験例 5：コンクリートのフレッシュ性状

実施例 3-1～3-4 及び比較例 3-1 で得られたコンクリートのスラン
プは、JIS A1101 に準拠し、練り混ぜ終了後、注水 30 分後及び 6
0 分後に計測を行い、空気量は JIS A1128 に準拠し、練り混ぜ終了
後に計測を行った。また、スランプ計測時に合わせてコンクリート温度（室

温 20℃) を計測した。結果を表 4 に示す。

[0230] [表4]

	比較例	実施例			
	3-1	3-1	3-2	3-3	3-4
温度					
0 分後 (°C)	21.5	22.2	21.3	22.3	21.6
30 分後 (°C)	22.2	22.6	22.0	22.8	22.1
60 分後 (°C)	22.1	22.6	22.0	23.0	22.1
スランプ					
0 分後 (mm)	16.0	8.2	7.0	4.8	4.8
30 分後 (mm)	6.4	4.4	4.4	3.3	4.4
60 分後 (mm)	5.3	5.0	3.5	2.7	2.7
空気量					
0 分後 (容積%)	4.0	2.8	3.5	2.6	2.8

[0231] 試験例 6：圧縮強度試験及び静弾性係数試験

鋼製型枠（直径 100mm×200mm）を用いて、練り混ぜ終了後に 1 配合当たり 12 本作製した。翌日、全ての供試体を脱型し、所定材齢まで 20℃で水中養生を行った。脱型時に材齢 1 日の凝結・硬化状況を試験例 2 と同様に確認したところ、いずれも異常がなかった。

[0232] 材齢 7 日、28 日及び 91 日の 3 材齢において、JIS A1108 に準拠して、圧縮強度試験を行い、JIS A1149 に準拠して、静弾性係数試験を行った。また、材齢 14 日においては、上記圧縮強度試験のみを行った。

[0233] 結果を図 3 に示す。この結果、薄片状カーボンの添加量が増加するとベースコンクリートと比較して圧縮強度が上昇し、材齢 28 日において、最大で 29.5% の強度向上が認められた。

[0234] [実施例 4：モルタル（その 2）]

比較例 4-1

マスターポリヒード 15S（BASF ジャパン（株）製）4.40g と、水 220.6g とを混合して練り混ぜ水を得た。

[0235] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に

準拠し、ミキサー（H o b a r t 社製 N 5 0）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）4 5 0 g と、得られた練り混ぜ水 2 2 5 . 0 g とを、3 0 秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 1 4 0 ± 5 回転，公転速度：毎分 6 2 ± 5 回転）し、次いで、細骨材として砂（1 種；J I S 標準砂）1 3 5 0 g を添加しながら 3 0 秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 1 4 0 ± 5 回転，公転速度：毎分 6 2 ± 5 回転）し、次いで、3 0 秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 2 8 5 ± 1 0 回転，公転速度：毎分 1 2 5 ± 1 0 回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、3 0 秒間掻き落とし、6 0 秒間静置し、さらに、6 0 秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 2 8 5 ± 1 0 回転，公転速度：毎分 1 2 5 ± 1 0 回転）し、さじで 1 0 回かき混ぜ、表 5 に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0236] 実施例 4 - 1

5 0 0 g の天然黒鉛（伊藤黒鉛工業（株）製）とカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 2 5 0 g （シグマアルドリッチ製）と水 9 2 5 0 g を混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径 3 0 0 m m のセラミックグラインダーを用いて、1 7 0 0 r p m でせん断処理を 1 回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 1 0 μ m であった。

[0237] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡（S E M）で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は 1 ~ 2 0 μ m であった。

[0238] 得られた薄片状カーボン分散液 2 6 . 9 0 6 g と、マスターポリヒード 1 5 S （B A S F ジャパン（株）製）4 . 4 g と、水 1 9 5 . 2 g とを添加して練り混ぜ水を得た。

[0239] J I S R 5 2 0 1 「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（H o b a r t 社製 N 5 0）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）4 5 0 g と、得られた練り混ぜ水 2 2 6 . 6 g とを、3 0 秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 1 4 0 ± 5 回転，公転速度：毎分 6 2 ± 5 回転）し、次いで、細骨材として砂（1 種；J I

S標準砂) 1350 gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ(自転速度: 毎分140±5回転, 公転速度: 毎分62±5回転)し、次いで、30秒間高速練り混ぜ(自転速度: 毎分285±10回転, 公転速度: 毎分125±10回転)し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ(自転速度: 毎分285±10回転, 公転速度: 毎分125±10回転)し、さじで10回かき混ぜ、表5に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0240] 実施例4-2

500 gの天然黒鉛(伊藤黒鉛工業(株)製)とマスターポリヒード15S(BASFジャパン(株)製)1428 gと水8070 gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300 mmのセラミックグラインダーを用いて、1700 rpmでせん断処理を1回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約10 μmであった。

[0241] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ(大きさ)は1~20 μmであった。

[0242] 得られた薄片状カーボン分散液27.237 gと、マスターポリヒード15S(BASFジャパン(株)製)1.44 gと、水197.36 gとを添加して練り混ぜ水を得た。

[0243] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー(Hobart社製 N50)を用いて、普通ポルトランドセメント(住友大阪セメント(株)製)450 gと、得られた練り混ぜ水226.0 gとを、30秒間低速練り混ぜ(自転速度: 毎分140±5回転, 公転速度: 毎分62±5回転)し、次いで、細骨材として砂(1種; JIS標準砂)1350 gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ(自転速度: 毎分140±5回転, 公転速度: 毎分62±5回転)し、次いで、30秒間高速練り混ぜ(自転速度: 毎分285±10回転, 公転速度: 毎分125±10回転)し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間

静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転，公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、さじで10回かき混ぜ、表5に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0244] 実施例4-3

500gの天然黒鉛（伊藤黒鉛工業（株）製）とマスターポリヒード15S（BASFジャパン（株）製）1428gと水8070gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300mmのセラミックグラインダーを用いて、1700rpmでせん断処理を5回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 $10\mu\text{m}$ であった。

[0245] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は $1 \sim 15\mu\text{m}$ であった。

[0246] 得られた薄片状カーボン分散液25.704gと、マスターポリヒード15S1.44gと、水198.89gとを添加して練り混ぜ水を得た。

[0247] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた練り混ぜ水226.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 ± 5 回転，公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 ± 5 回転，公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転，公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転，公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、さじで10回かき混ぜ、表5に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0248] 実施例4-4

500gの天然黒鉛（伊藤黒鉛工業（株）製）とマスターポリヒード15

S (BASFジャパン (株) 製) 2857 g と水 8070 g を混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径 300 mm のセラミックグラインダーを用いて、1700 rpm でせん断処理を 1 回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 10 μ m であった。

[0249] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ (大きさ) は 1 ~ 20 μ m であった。

[0250] 得られた薄片状カーボン分散液 30.194 g と、水 195.9 g とを添加して練り混ぜ水を得た。

[0251] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー (Hobart 社製 N50) を用いて、普通ポルトランドセメント (住友大阪セメント (株) 製) 450 g と、得られた練り混ぜ水 226.0 g とを、30 秒間低速練り混ぜ (自転速度: 毎分 140 $\pm$ 5 回転, 公転速度: 毎分 62 $\pm$ 5 回転) し、次いで、細骨材として砂 (1 種; JIS 標準砂) 1350 g を添加しながら 30 秒間低速練り混ぜ (自転速度: 毎分 140 $\pm$ 5 回転, 公転速度: 毎分 62 $\pm$ 5 回転) し、次いで、30 秒間高速練り混ぜ (自転速度: 毎分 285 $\pm$ 10 回転, 公転速度: 毎分 125 $\pm$ 10 回転) し、次いで、ミキサーを停止させ、30 秒間掻き落とし、60 秒間静置し、さらに、60 秒間高速練り混ぜ (自転速度: 毎分 285 $\pm$ 10 回転, 公転速度: 毎分 125 $\pm$ 10 回転) し、さじで 10 回かき混ぜ、表 5 に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0252] 実施例 4-5

500 g の天然黒鉛 (伊藤黒鉛工業 (株) 製) とマスターポリヒード 15 S (BASFジャパン (株) 製) 2125 g と水 8070 g を混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径 300 mm のセラミックグラインダーを用いて、1700 rpm でせん断処理を 5 回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 10 μ m であった。

[0253] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡 (SEM) で

観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は $1 \sim 15 \mu\text{m}$ であった。

[0254] 得られた薄片状カーボン分散液 27.146g と、水 198.9g とを添加して練り混ぜ水を得た。

[0255] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製） 450g と、得られた練り混ぜ水 226.0g とを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 ± 5 回転，公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂） 1350g を添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 ± 5 回転，公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転，公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転，公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、さじで10回かき混ぜ、表5に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0256] 試験例7：モルタルのフロー試験

比較例4-1、実施例4-1～4-5について、各2バッチ分のモルタルを製造し比較例4-1、実施例4-1～4-5毎に試料を1つに合わせた後、セメントの物理試験方法（JIS R5201）に準拠して、15打フローを計測した。結果を表5に示す。

[0257] 試験例8：モルタルの空気量

各2バッチ分のモルタルを製造し比較例4-1、実施例4-1～4-5毎に試料を1つに合わせた後、ポリマーセメントモルタルの試験方法（JISA1171）に準拠し、練り混ぜ終了後に空気量を計測した。結果を表5に示す。

[0258]

[表5]

	比較例	実施例				
		4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
セメント (g)	450	450	450	450	450	450
砂 (g)	1350	1350	1350	1350	1350	1350
分散液						
薄片状カーボン (g)	—	1.035	1.035	1.035	1.035	1.035
CMC-Na (g)	—	0.518	—	—	—	—
MP15S (g)	—	—	2.957	2.957	5.914	4.400
水 (g)	—	25.354	23.245	21.712	23.245	21.711
合計 (g)	—	26.906	27.237	25.704	30.194	27.146
化学混和剤						
MP15S (g)	4.4	4.4	1.44	1.44	—	—
水 (g)	181.0	195.2	197.4	198.9	195.9	198.9
モルタル温度 (°C)	22.6	22.8	22.5	22.4	22.6	22.9
空気量 (%)	11.1	9.6	11.7	9.6	11.5	9.9
フロー (mm)	237	221	233	234	233	233

[0259] 試験例9：圧縮強度試験

モルタルのフロー値が240±40mm且つ空気量が10.5±1.5%

の範囲内に収まったとき簡易鋼製型枠直径50mm×100mmを用いて供試体を1配合当たり9本作製した。

[0260] 供試体の作製においては、型枠にモルタルを2層に分けて詰め、突き棒を用いて各層8回突く方法で成型を行った。次に、成型後の供試体重量を1個ずつ計測し、基準値として370g以上（型枠重量を除く）あることを確認した。

[0261] また、成型後の供試体は、 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の試験室内で24時間静置した後、硬化不良等異常のないものはそのまま脱型した。一部は更に24時間静置してから脱型した。脱型後の供試体は $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ の水槽に入れて所定材齢まで水中養生を行った。

[0262] 材齢7日、14日及び28日の時点において、供試体の端面研磨、寸法及び重量の計測を行った後、JIS A1108に準拠して、圧縮強度試験を行った。結果を図4に示す。

[0263] この結果、薄片状カーボン分散液を添加することでベースコンクリートと比較して圧縮強度が上昇し、材齢28日において、最大で28.4%の強度向上が認められた。

[0264] [実施例5：モルタル（その3）]

比較例5-1

マスターグレンウムSP8SB（BASFジャパン（株）製）12.375gと、水212.625gとを混合して練り混ぜ水を得た。

[0265] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた練り混ぜ水225.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 ± 5 回転，公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 ± 5 回転，公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転，公転速度：毎分 125 ± 1

0回転)し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ(自転速度:毎分 285 ± 10 回転, 公転速度:毎分 125 ± 10 回転)し、さじで10回かき混ぜ、表6に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0266] 実施例5-1

250gの天然黒鉛(富士黒鉛工業(株)製)とマスターグレニウムSP8SB(BASFジャパン(株)製)2989gと水1761gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300mmのセラミックグラインダーを用いて、1700rpmでせん断処理を5回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 $10\mu\text{m}$ であった。

[0267] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ(大きさ)は $1 \sim 15\mu\text{m}$ であった。

[0268] 得られた薄片状カーボン分散液45.2gと、水180.86gとを添加して練り混ぜ水を得た。

[0269] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー(Hobart社製 N50)を用いて、普通ポルトランドセメント(住友大阪セメント(株)製)450gと、得られた練り混ぜ水226.0gとを、30秒間低速練り混ぜ(自転速度:毎分 140 ± 5 回転, 公転速度:毎分 62 ± 5 回転)し、次いで、細骨材として砂(1種; JIS標準砂)1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ(自転速度:毎分 140 ± 5 回転, 公転速度:毎分 62 ± 5 回転)し、次いで、30秒間高速練り混ぜ(自転速度:毎分 285 ± 10 回転, 公転速度:毎分 125 ± 10 回転)し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ(自転速度:毎分 285 ± 10 回転, 公転速度:毎分 125 ± 10 回転)し、さじで10回かき混ぜ、表5に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0270] 比較例5-2

マスターイース 3030 (BASF ジャパン (株) 製) 7.875 g と、水 217.125 g とを混合して練り混ぜ水を得た。

- [0271] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー (Hobart 社製 N50) を用いて、普通ポルトランドセメント (住友大阪セメント (株) 製) 450 g と、得られた練り混ぜ水 225.0 g とを、30 秒間低速練り混ぜ (自転速度: 毎分 140 ± 5 回転, 公転速度: 毎分 62 ± 5 回転) し、次いで、細骨材として砂 (1 種; JIS 標準砂) 1350 g を添加しながら 30 秒間低速練り混ぜ (自転速度: 毎分 140 ± 5 回転, 公転速度: 毎分 62 ± 5 回転) し、次いで、30 秒間高速練り混ぜ (自転速度: 毎分 285 ± 10 回転, 公転速度: 毎分 125 ± 10 回転) し、次いで、ミキサーを停止させ、30 秒間掻き落とし、60 秒間静置し、さらに、60 秒間高速練り混ぜ (自転速度: 毎分 285 ± 10 回転, 公転速度: 毎分 125 ± 10 回転) し、さじで 10 回かき混ぜ、表 6 に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0272] 実施例 5-2

250 g の天然黒鉛 (富士黒鉛工業 (株) 製) とマスターイース 3030 (BASF ジャパン (株) 製) 1902 g と水 2848 g を混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径 300 mm のセラミックグラインダーを用いて、1700 rpm でせん断処理を 5 回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 10 μm であった。

- [0273] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ (大きさ) は 1 ~ 20 μm であった。

- [0274] 得られた薄片状カーボン分散液 35.3 g と、水 190.69 g とを添加して練り混ぜ水を得た。

- [0275] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー (Hobart 社製 N50) を用いて、普通ポルトランドセメント (住友大阪セメント (株) 製) 450 g と、得られた練り混ぜ水

226.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転，公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転，公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転，公転速度：毎分125±10回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転，公転速度：毎分125±10回転）し、さじで10回かき混ぜ、表6に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0276] 比較例5-3

マイテイ3000S（花王（株）製）5.625gと、水219.375gとを混合して練り混ぜ水を得た。

[0277] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた練り混ぜ水225.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転，公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転，公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転，公転速度：毎分125±10回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転，公転速度：毎分125±10回転）し、さじで10回かき混ぜ、表6に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0278] 実施例5-3

250gの天然黒鉛（富士黒鉛工業（株）製）とマイテイ3000S（花王（株）製）1359gと水3391gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300mmのセラミックグラインダーを用いて、

1700rpmでせん断処理を5回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約10 μ mであった。

[0279] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は1～20 μ mであった。

[0280] 得られた薄片状カーボン分散液41.0gと、水185.04gとを添加して練り混ぜ水を得た。

[0281] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた練り混ぜ水226.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140 $\pm$ 5回転，公転速度：毎分62 $\pm$ 5回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140 $\pm$ 5回転，公転速度：毎分62 $\pm$ 5回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285 $\pm$ 10回転，公転速度：毎分125 $\pm$ 10回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285 $\pm$ 10回転，公転速度：毎分125 $\pm$ 10回転）し、さじで10回かき混ぜ、表6に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0282] 比較例5-4

マイテイ3000H（花王（株）製）7.875gと、水217.125gとを混合して練り混ぜ水を得た。

[0283] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた練り混ぜ水225.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140 $\pm$ 5回転，公転速度：毎分62 $\pm$ 5回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎

分 140 ± 5 回転、公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転、公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転、公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、さじで10回かき混ぜ、表6に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0284] 実施例5-4

250gの天然黒鉛（富士黒鉛工業（株）製）とマイティ3000H（花王（株）製）1902gと水2848gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300mmのセラミックグラインダーを用いて、1700rpmでせん断処理を5回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 $10\mu\text{m}$ であった。

[0285] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は $1 \sim 15\mu\text{m}$ であった。

[0286] 得られた薄片状カーボン分散液30.9gと、水195.18gとを添加して練り混ぜ水を得た。

[0287] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた練り混ぜ水226.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 ± 5 回転、公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 ± 5 回転、公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転、公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転、公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、さじで10回かき混ぜ、表6に示

す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0288] 比較例 5-5

マスターポリヒード 15 S (BASF ジャパン (株) 製) 4.725 g と、水 220.275 g とを混合して練り混ぜ水を得た。

[0289] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー (Hobart 社製 N50) を用いて、普通ポルトランドセメント (住友大阪セメント (株) 製) 450 g と、得られた練り混ぜ水 225.0 g とを、30 秒間低速練り混ぜ (自転速度: 毎分 140 ± 5 回転, 公転速度: 毎分 62 ± 5 回転) し、次いで、細骨材として砂 (1 種; JIS 標準砂) 1350 g を添加しながら 30 秒間低速練り混ぜ (自転速度: 毎分 140 ± 5 回転, 公転速度: 毎分 62 ± 5 回転) し、次いで、30 秒間高速練り混ぜ (自転速度: 毎分 285 ± 10 回転, 公転速度: 毎分 125 ± 10 回転) し、次いで、ミキサーを停止させ、30 秒間掻き落とし、60 秒間静置し、さらに、60 秒間高速練り混ぜ (自転速度: 毎分 285 ± 10 回転, 公転速度: 毎分 125 ± 10 回転) し、さじで 10 回かき混ぜ、表 6 に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0290] 実施例 5-5

250 g の天然黒鉛 (富士黒鉛工業 (株) 製) とマスターポリヒード 15 S (BASF ジャパン (株) 製) 1141 g と水 3609 g を混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径 300 mm のセラミックグラインダーを用いて、1700 rpm でせん断処理を 5 回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 10 μm であった。

[0291] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ (大きさ) は 1 ~ 25 μm であった。

[0292] 得られた薄片状カーボン分散液 36.9 g と、水 189.12 g とを添加して練り混ぜ水を得た。

[0293] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に

準拠し、ミキサー（H o b a r t 社製 N 5 0）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）4 5 0 g と、得られた練り混ぜ水 2 2 6 . 0 g とを、3 0 秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 1 4 0 ± 5 回転，公転速度：毎分 6 2 ± 5 回転）し、次いで、細骨材として砂（1 種；J I S 標準砂）1 3 5 0 g を添加しながら 3 0 秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 1 4 0 ± 5 回転，公転速度：毎分 6 2 ± 5 回転）し、次いで、3 0 秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 2 8 5 ± 1 0 回転，公転速度：毎分 1 2 5 ± 1 0 回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、3 0 秒間掻き落とし、6 0 秒間静置し、さらに、6 0 秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 2 8 5 ± 1 0 回転，公転速度：毎分 1 2 5 ± 1 0 回転）し、さじで 1 0 回かき混ぜ、表 6 に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0294] 試験例 1 0：モルタルのフロー試験

比較例 5 - 1 ~ 5 - 5 及び実施例 5 - 1 ~ 5 - 5 について、各 2 バッチ分のモルタルを製造し、比較例 5 - 1 ~ 5 - 5 及び実施例 5 - 1 ~ 5 - 5 毎に試料を 1 つに合わせた後、セメントの物理試験方法（J I S R 5 2 0 1）に準拠して、1 5 打フローを計測した。結果を表 6 に示す。

[0295]

[表6]

	比較例					実施例				
	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5
セメント(g)	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450
砂(g)	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
分散液										
薄片状カーボン(g)	-	-	-	-	-	1.035	1.035	1.035	1.035	1.035
化学混和剤(g)	-	-	-	-	-	12.375	7.875	5.625	7.875	4.725
水(g)	-	-	-	-	-	31.77	26.43	34.34	21.94	27.13
合計(g)	-	-	-	-	-	45.2	35.3	41.0	30.9	32.9
化学混和剤(g)	12.38	7.88	5.63	7.88	4.73	-	-	-	-	-
水(g)	212.72	217.22	219.47	217.22	220.37	180.9	190.7	185.0	195.2	189.1
モルタル温度(℃)	20.6	21.1	21.5	21.4	21.6	20.7	21	21.4	21.4	21.5
フロー(mm)	232	242	238	250	191	213	235	212	236	187

[0296] 試験例 1 1 : 圧縮強度試験

モルタルのフロー値が比較例のフロー値の±40mmの範囲内に収まった

とき、簡易鋼製型枠直径50mm×100mmを用いて供試体を1配合当たり3本作製した。実施例5-1は比較例5-1と、実施例5-2は比較例5-2と、実施例5-3は比較例5-3と、実施例5-4は比較例5-4と、実施例5-5は比較例5-5と、それぞれ対比した。

[0297] 供試体の作製においては、型枠にモルタルを2層に分けて詰め、突き棒を用いて各層8回突く方法で成型を行った。次に、成型後の供試体重量を1個ずつ計測し、基準値として370g以上（型枠重量を除く）あることを確認した。

[0298] また、成型後の供試体は、 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の試験室内で静置し、材齢7日時に、硬化不良がないことを確認してから脱型を行った。脱型後の供試体は $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ の水槽に入れて所定材齢まで水中養生を行った。

[0299] 材齢28日の時点において、供試体の端面研磨、寸法及び重量の計測を行った後、JIS A1108に準拠して、圧縮強度試験を行った。結果を図5に示す。

[0300] この結果、薄片状カーボン分散液を添加することでベースコンクリートと比較して圧縮強度が上昇し、材齢28日において、最大で89.9%の強度向上が認められた。

[0301] 比較例6-1

マスターグレニウムSP8SV（BASFジャパン（株）製）7.875gと、水217.125gとを混合して練り混ぜ水を得た。

[0302] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた練り混ぜ水225.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転，公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転，公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転，公転速度：毎分125±1

0回転)し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ(自転速度:毎分 285 ± 10 回転, 公転速度:毎分 125 ± 10 回転)し、さじで10回かき混ぜ、表7に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0303] 実施例6-1

250gの天然黒鉛(伊藤黒鉛工業(株)製)とマスターグレニウムSP8SV(BASFジャパン(株)製)1902gと水2848gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300mmのセラミックグラインダーを用いて、1700rpmでせん断処理を5回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 $10\mu\text{m}$ であった。

[0304] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレクサイズ(大きさ)は $1 \sim 15\mu\text{m}$ であった。

[0305] 得られた薄片状カーボン分散液34.8gと、水191.21gとを添加して練り混ぜ水を得た。

[0306] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー(Hobart社製 N50)を用いて、普通ポルトランドセメント(住友大阪セメント(株)製)450gと、得られた練り混ぜ水226.0gとを、30秒間低速練り混ぜ(自転速度:毎分 140 ± 5 回転, 公転速度:毎分 62 ± 5 回転)し、次いで、細骨材として砂(1種;JIS標準砂)1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ(自転速度:毎分 140 ± 5 回転, 公転速度:毎分 62 ± 5 回転)し、次いで、30秒間高速練り混ぜ(自転速度:毎分 285 ± 10 回転, 公転速度:毎分 125 ± 10 回転)し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ(自転速度:毎分 285 ± 10 回転, 公転速度:毎分 125 ± 10 回転)し、さじで10回かき混ぜ、表7に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0307] 比較例6-2

マスターグレニウムSP8SB（BASFジャパン（株）製）12.375gと、水212.625gとを混合して練り混ぜ水を得た。

- [0308] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた練り混ぜ水225.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転，公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転，公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転，公転速度：毎分125±10回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転，公転速度：毎分125±10回転）し、さじで10回かき混ぜ、表7に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0309] 実施例6-2

250gの天然黒鉛（伊藤黒鉛工業（株）製）とマスターグレニウムSP8SB（BASFジャパン（株）製）2989gと水1761gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300mmのセラミックグラインダーを用いて、1700rpmでせん断処理を5回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約10μmであった。

- [0310] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は1～15μmであった。

- [0311] 得られた薄片状カーボン分散液37.0gと、水189.07gとを添加して練り混ぜ水を得た。

- [0312] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた練り混ぜ水

226.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転，公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転，公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転，公転速度：毎分125±10回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転，公転速度：毎分125±10回転）し、さじで10回かき混ぜ、表7に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0313] 比較例6-3

マイテイ3000S（花王（株）製）5.625gと、水219.375gとを混合して練り混ぜ水を得た。

[0314] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた練り混ぜ水225.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転，公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140±5回転，公転速度：毎分62±5回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転，公転速度：毎分125±10回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285±10回転，公転速度：毎分125±10回転）し、さじで10回かき混ぜ、表7に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0315] 実施例6-3

250gの天然黒鉛（伊藤黒鉛工業（株）製）とマイテイ3000S（花王（株）製）1359gと水3391gを混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径300mmのセラミックグラインダーを用いて、

1700rpmでせん断処理を5回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約10 μ mであった。

[0316] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は1～25 μ mであった。

[0317] 得られた薄片状カーボン分散液28.0gと、水198.01gとを添加して練り混ぜ水を得た。

[0318] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた練り混ぜ水226.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140 $\pm$ 5回転，公転速度：毎分62 $\pm$ 5回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140 $\pm$ 5回転，公転速度：毎分62 $\pm$ 5回転）し、次いで、30秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285 $\pm$ 10回転，公転速度：毎分125 $\pm$ 10回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30秒間掻き落とし、60秒間静置し、さらに、60秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分285 $\pm$ 10回転，公転速度：毎分125 $\pm$ 10回転）し、さじで10回かき混ぜ、表7に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0319] 比較例6-4

マスターポリヒード15S（BASFジャパン（株）製）4.725gと、水220.275gとを混合して練り混ぜ水を得た。

[0320] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450gと、得られた練り混ぜ水225.0gとを、30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分140 $\pm$ 5回転，公転速度：毎分62 $\pm$ 5回転）し、次いで、細骨材として砂（1種；JIS標準砂）1350gを添加しながら30秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎

分 140 ± 5 回転、公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、次いで、30 秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転、公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30 秒間掻き落とし、60 秒間静置し、さらに、60 秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転、公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、さじで 10 回かき混ぜ、表 7 に示す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0321] 実施例 6-4

250 g の天然黒鉛（伊藤黒鉛工業（株）製）とマスターポリヒード 15 S（BASF ジャパン（株）製）1141 g と水 3609 g を混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径 300 mm のセラミックグラインダーを用いて、1700 rpm でせん断処理を 5 回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 $10 \mu\text{m}$ であった。

[0322] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であった。

[0323] 得られた薄片状カーボン分散液 37.0 g と、水 189.07 g とを添加して練り混ぜ水を得た。

[0324] JIS R5201「セメントの物理試験方法」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサー（Hobart 社製 N50）を用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）450 g と、得られた練り混ぜ水 226.0 g とを、30 秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 ± 5 回転、公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、次いで、細骨材として砂（1 種；JIS 標準砂）1350 g を添加しながら 30 秒間低速練り混ぜ（自転速度：毎分 140 ± 5 回転、公転速度：毎分 62 ± 5 回転）し、次いで、30 秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転、公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、次いで、ミキサーを停止させ、30 秒間掻き落とし、60 秒間静置し、さらに、60 秒間高速練り混ぜ（自転速度：毎分 285 ± 10 回転、公転速度：毎分 125 ± 10 回転）し、さじで 10 回かき混ぜ、表 7 に示

す組成のモルタルを製造し、モールドにて成型した。

[0325] 試験例 12：モルタルのフロー試験

比較例 6-1～6-5 及び実施例 6-1～6-5 について、各 2 バッチ分のモルタルを製造し比較例 6-1～6-5 及び実施例 6-1～6-5 毎に試料を 1 つに合わせた後、セメントの物理試験方法（JIS R5201）に準拠して、15 打フローを計測した。結果を表 7 に示す。

[0326]

[表7]

	比較例					実施例				
	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5
セメント(g)	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450
砂(g)	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
分散液										
薄片状カーボン(g)	-	-	-	-	-	1.035	1.035	1.035	1.035	1.035
化学混和剤(g)	-	-	-	-	-	7.875	12.375	5.625	7.875	4.725
水(g)	-	-	-	-	-	25.91	23.55	21.37	22.60	27.13
合計(g)	-	-	-	-	-	34.8	37.0	28.0	31.5	32.9
化学混和剤(g)	12.38	7.88	5.63	7.88	4.73	-	-	-	-	-
水(g)	212.72	217.22	219.47	217.22	220.37	191.2	1889.1	198.0	194.5	193.1
モルタル温度(°C)	20.6	21.1	21.5	21.4	21.6	20.3	20.8	21.4	20.2	21.7
フロー(mm)	232	242	238	250	191	211	203	221	226	183

[0327] 試験例 1 3 : 圧縮強度試験

モルタルのフロー値が比較例のフロー値の±40mmの範囲内に収まった

とき、簡易鋼製型枠直径50mm×100mmを用いて供試体を1配合当たり3本作製した。実施例6-1は比較例6-1と、実施例6-2は比較例6-2と、実施例6-3は比較例6-3と、実施例6-4は比較例6-4と、実施例6-5は比較例6-5と、それぞれ対比した。

[0328] 供試体の作製においては、型枠にモルタルを2層に分けて詰め、突き棒を用いて各層8回突く方法で成型を行った。次に、成型後の供試体重量を1個ずつ計測し、基準値として370g以上（型枠重量を除く）あることを確認した。

[0329] また、成型後の供試体は、 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の試験室内で24時間静置した後、硬化不良等異常のないものはそのまま脱型した。一部は更に24時間静置してから脱型した材齢1日から硬化するまで1日単位で凝結状況を目視で観察し、効果時期を判定した。材齢7日時に、硬化効果不良がないことを確認してから脱型を行った。脱型後の供試体は $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ の水槽に入れて所定材齢まで水中養生を行った。

[0330] 材齢28日の時点において、供試体の端面研磨、寸法及び重量の計測を行った後、JIS A1108に準拠して、圧縮強度試験を行った。結果を図6に示す。

[0331] この結果、薄片状カーボン分散液を添加することでベースコンクリートと比較して圧縮強度が上昇し、材齢28日において、最大で74.1%の強度向上が認められた。

[0332] 比較例7-1

マスターポリヒード15S（BASFジャパン（株）製）0.151kgと、水7.74kgとを混合して練り混ぜ水を得た。

[0333] JIS A1138「試験室におけるコンクリートの作り方」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサーを用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）14.3kgと、細骨材として川砂（揖斐川産）27.4kg、砕砂（茨木産）11.8kg、粗骨材として碎石（西島産）46.9kgを10秒間低速練り混ぜし、次いで得られた練り混ぜ水7.89

1 kg を添加して 90 秒間低速練り混ぜた後練り舟に排出しコンクリート用ショベルで均一となるまで練り返し、表 8 に示す組成のコンクリートを製造した。

[0334] 実施例 7-1

250 g の天然黒鉛（伊藤黒鉛工業（株）製）とマスターポリヒード 15 S（BASF ジャパン（株）製）1141 g と水 3609 g を混合して攪拌することで、混合液を得た。この混合液を半径 300 mm のセラミックグラインダーを用いて、1700 rpm でせん断処理を 2 回施した。なお、セラミックグラインダーの最短距離は、約 10 μ m であった。

[0335] この分散液をシリコンウェハーに塗布し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、薄片状カーボンが得られていた。この薄片状カーボンは、フレークサイズ（大きさ）は 1～20 μ m であった。

[0336] 得られた薄片状カーボン分散液 0.784 kg と、水 7.14 kg とを添加して練り混ぜ水を得た。

[0337] JIS A1138「試験室におけるコンクリートの作り方」に記載の練り混ぜ方法に準拠し、ミキサーを用いて、普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント（株）製）14.3 kg と、細骨材として川砂（揖斐川産）27.4 kg、砕砂（茨木産）11.8 kg、粗骨材として碎石（西島産）46.9 kg を 10 秒間低速練り混ぜし、次いで得られた練り混ぜ水 7.924 kg を添加して 90 秒間低速練り混ぜた後練り舟に排出しコンクリート用ショベルで均一となるまで練り返し、表 8 に示す組成のコンクリートを製造した。

[0338] 試験例 14：コンクリートのフレッシュ性状

比較例 7-1 及び実施例 7-1 について、コンクリートを製造し、スランプは JIS A1101、空気量は JIS A1128 に準拠して、フレッシュ性状を計測した。結果を表 8 に示す。

[0339]

[表8]

	比較例	実施例
	7-1	7-1
セメント(kg)	14.3	14.3
細骨材1(揖斐川産)(kg)	27.4	27.4
細骨材2(茨木産)(kg)	11.8	11.8
粗骨材(西島産)(kg)	46.9	46.9
分散液		
薄片状カーボン(kg)	—	0.033
化学混和剤(kg)	—	0.151
水(kg)	—	0.60
合計(kg)	—	0.784
化学混和剤(kg)	0.151	—
水(kg)	7.74	7.14
コンクリート温度(°C)	19.3	18.7
スランプ(cm)	9.5	13.0
空気量(%)	3.8	3.4

[0340] 試験例 15 : 圧縮強度試験

JIS A4308「レディーミクストコンクリート」の記載に準拠し、コンクリートのスランプが 12.0 ± 2.5 cm且つ空気量が 4.5 ± 1.5 %の範囲内に収まったとき、JIS A1132「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に準拠し、直径 $100\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ の供試体を1配合当たり3本作製した。

[0341] 供試体の作製においては、型枠にコンクリートを2層に分けて詰め、突き棒を用いて各層 1000 mm^2 に1回の割合で突き、型枠側面を木槌で軽くたたき方法で成型を行った。

[0342] また、成型後の供試体は、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の試験室内で24時間静置した後、硬化不良等異常のないものはそのまま脱型した。一部は更に24時間静置してから脱型した材齢1日から硬化するまで1日単位で凝結状況を目視で観察し、効果時期を判定した。材齢7日時に、硬化効果不良がないことを確認してから脱型を行った。脱型後の供試体は $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の水槽に入れて所定材齢まで水中養生を行った。

[0343] 材齢28日の時点において、供試体の端面研磨、寸法及び重量の計測を行

った後、JIS A1108に準拠して、圧縮強度試験を行った。結果を図7に示す。

[0344] この結果、薄片状カーボン分散液を添加することでベースコンクリートと比較して圧縮強度が上昇し、材齢28日において、最大で23.1%の強度向上が認められた。

[0345] 試験例16：曲げ強度試験

JIS A4308「レディーミクストコンクリート」の記載に準拠し、コンクリートのスランプが 120 ± 2 cm且つ空気量が 4.5 ± 1.5 %の範囲内に収まったとき、JIS A1132「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に準拠し、 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 400\text{ mm}$ の供試体を1配合当たり3本作製した。

[0346] 供試体の作製においては、型枠にコンクリートを2層に分けて詰め、突き棒を用いて各層 1000 mm^2 に1回の割合で突き、金属製のへらを用いて型枠の側面及び端面にそってスパーティング行い、型枠側面を木槌で軽くたたく方法で成型を行った。

[0347] また、成型後の供試体は、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の試験室内で24時間静置した後、硬化不良等異常のないものはそのまま脱型した。一部は更に24時間静置してから脱型した材齢1日から硬化するまで1日単位で凝結状況を目視で観察し、効果時期を判定した。材齢7日時に、硬化効果不良がないことを確認してから脱型を行った。脱型後の供試体は $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の水槽に入れて所定材齢まで水中養生を行った。

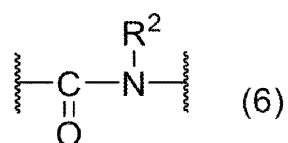
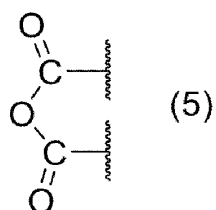
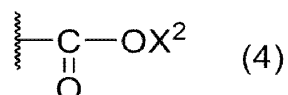
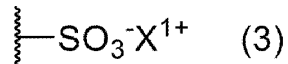
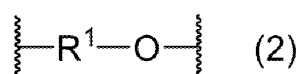
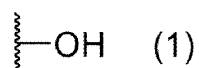
[0348] 材齢28日の時点において、供試体の端面研磨、寸法及び重量の計測を行った後、JIS A1106に準拠して、曲げ強度試験を行った。結果を図8に示す。

[0349] この結果、薄片状カーボン分散液を添加することでベースコンクリートと比較して曲げ強度が上昇し、材齢28日において、最大で6.63%の強度向上が認められた。

請求の範囲

- [請求項1] 薄片状カーボンと、親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物とを含有する、水硬性組成物用添加剤。
- [請求項2] さらに、水を含む、請求項1に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [請求項3] 前記親水基が、一般式(1)～(6)：

[化1]



[式中、一般式(1)の ---OH は水酸基を示す。一般式(2)の酸素原子はエーテル結合を示す。一般式(5)は酸無水物基を示す。 R^1 は2価の有機基を示す。 R^2 は水素原子又はアルキル基を示す。 X^1 は水素原子、アルカリ金属、 NH_4 又は有機アンモニウムを示す。 X^2 は水素原子、アルカリ金属、 NH_4 、有機アンモニウム又はアルキル基を示す。]

で表される少なくとも1種を含む、請求項1又は2に記載の水硬性組成物用添加剤。

- [請求項4] 前記親水基が、アルコール性水酸基、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、及びポリオキシエチレン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [請求項5] 前記疎水基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、及び炭素数3以上のポリオキシアルキレン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [請求項6] 前記疎水基が、少なくとも1つの酸素原子が結合しているアリール基、及び／又は2個以上の芳香環を有するアリール基を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [請求項7] 親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物が、AE剤、減水剤、硬化促進剤、AE減水剤、高性能減水剤、高性能AE減水剤及び流動化剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種のコンクリート用化学混和剤である、請求項1～6のいずれか1項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [請求項8] 前記薄片状カーボンの炭素含有率が95.0質量%以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [請求項9] 前記薄片状カーボンの大きさが0.1～30.0 μm である、請求項1～8のいずれか1項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [請求項10] 前記薄片状カーボンの厚みが0.335～100nmである、請求項1～9のいずれか1項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [請求項11] 前記薄片状カーボン100質量部に対して、前記親水基及び炭素と親和性の高い疎水基を有する有機化合物を1～1000質量部含有する、請求項1～10のいずれか1項に記載の水硬性組成物用添加剤。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の水硬性組成物用添加剤の製造方法であって、
層状構造を有する炭素質材料、炭素と親和性の高い疎水基と、親水基

とを有する水溶性化合物、及び溶媒を含有する炭素質材料分散体に対して、30MPa以上の加圧処理を行い、該加圧処理により、

(i) 2個以上の前記炭素質材料分散体同士を衝突させること、

(ii) 前記炭素質材料分散体と金属又はセラミックス材料とを衝突させること、及び

(iii) 前記炭素質材料分散体を断面積1cm²以下の空間を通過させること

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の処理を行い、前記溶媒が水を含み、且つ、該水の含有量が、前記溶媒中の70質量%以上である、製造方法。

[請求項13] 請求項1～11のいずれか1項に記載の水硬性組成物用添加剤の製造方法であって、

回転する回転盤と、前記回転盤と略平行に設置された盤との間に、層状構造を有する炭素質材料と、炭素と親和性の高い疎水基と、親水基とを有する水溶性化合物と、溶媒とを含む組成物を設置し、前記回転盤と前記盤との最短距離が200μm以下となるように調整しながら、前記組成物中の炭素質材料に対してせん断を加える工程を備え、前記溶媒が水を含み、且つ、該水の含有量が、前記溶媒中の70質量%以上である、製造方法。

[請求項14] 前記加圧処理又はせん断処理の後、溶媒の一部又は全部を除去する、請求項12又は13に記載の製造方法。

[請求項15] 請求項1～11のいずれか1項に記載の水硬性組成物用添加剤と、水硬性成分とを含有する、水硬性組成物。

[請求項16] 前記水硬性組成物用添加剤の含有量が、前記水硬性成分100質量部に対して、0.01～1質量部である、請求項15に記載の水硬性組成物。

[請求項17] セメント水和生成物である、請求項15又は16に記載の水硬性組成物。

- [請求項18] 請求項 1 5 ～ 1 7 のいずれか 1 項に記載の水硬性組成物の製造方法であって、
水硬性粉体材料と、前記水硬性組成物用添加剤とを混合する工程を備える、製造方法。
- [請求項19] 前記混合工程において、さらに、コンクリート用混和剤を混合する、請求項 1 8 に記載の製造方法。