(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7499216号
(P7499216)

(45)発行日　令和6年6月13日(2024.6.13)

(24)登録日　令和6年6月5日(2024.6.5)

(51)国際特許分類		FI		
D21J 1/18 (2006.01)		D21J	1/18	
D21H 17/53 (2006.01)		D21H	17/53	
D21H 17/67 (2006.01)		D21H	17/67	
C04B 16/02 (2006.01)		C04B	16/02	Z
E04C 2/06 (2006.01)		E04C	2/06	

請求項の数　11　（全21頁）

(21)出願番号　特願2021-97621(P2021-97621)
(22)出願日　令和3年6月10日(2021.6.10)
(65)公開番号　特開2022-189190(P2022-189190A)
(43)公開日　令和4年12月22日(2022.12.22)
審査請求日　令和5年3月23日(2023.3.23)
特許法第３０条第２項適用 オンラインのプレゼンテーションの実施による公開、実施日：令和３年２月２５日、実施先：ケイミュー株式会社 奈良テクノセンター（奈良県大和郡山市筒井町８００） 〔刊行物等〕サンプルの発送による公開、発送日：令和３年３月１７日、発送先：ケイミュー株式会社 奈良テクノセンター（奈良県大和郡山市筒井町８００） 〔刊行物等〕オンラインのプレゼンテーションの実施による公開、実施日：令和３年４月１４日、実施先：ケイミュー株式会社 北九州工場（福岡
最終頁に続く

(73)特許権者　000234166
伯東株式会社
東京都新宿区新宿１丁目１番１３号
(74)代理人　100179578
弁理士　野村 和弘
(72)発明者　野口 尊生
三重県四日市市別名六丁目６番９号 伯東株式会社四日市研究所内
(72)発明者　田邊 玲太
三重県四日市市別名六丁目６番９号 伯東株式会社四日市研究所内
審査官　長谷川 大輔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤およびその利用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

セメントとパルプとを含有する建材ボードにおける繊維混入板に用いられる抄造製造用の嵩高剤であって、

化合物の窒素にアルキレンオキサイド鎖が付加している重合体（エステルを除く）を含み、

前記アルキレンオキサイド鎖は、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位とを有し、

前記化合物は、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するテトラアルキレンペンタミンと、からなる群から選ばれることを特徴とする、

建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤。

【請求項２】

請求項１に記載の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤において、

前記化合物は、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０

以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンと、からなる群から選ばれることを特徴とする、
建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤。
【請求項３】
請求項１または請求項２に記載の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤において、
前記化合物は、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンであることを特徴とする、
建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤。
【請求項４】
請求項１から請求項３までのいずれか一項に記載の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤において、
前記重合体は、前記アルキレンオキサイド鎖を４つ有することを特徴とする、
建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤。
【請求項５】
請求項１から請求項４までのいずれか一項に記載の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤において、
前記アルキレンオキサイド鎖は、前記エチレンオキサイド単位を１以上４０以下有することを特徴とする、
建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤。
【請求項６】
請求項１から請求項５までのいずれか一項に記載の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤において、
前記アルキレンオキサイド鎖は、前記プロピレンオキサイド単位を１以上４０以下有することを特徴とする、
建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤。
【請求項７】
請求項１から請求項６までのいずれか一項に記載の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤において、
前記プロピレンオキサイド単位の個数は、前記エチレンオキサイド単位の個数よりも多いことを特徴とする、
建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤。
【請求項８】
建材ボードにおける抄造製造の繊維混入板であって、
セメントと、
パルプと、
化合物の窒素にアルキレンオキサイド鎖が付加している重合体（エステルを除く）と、を含み、
前記アルキレンオキサイド鎖は、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位とを有し、
前記化合物は、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するテトラアルキレンペンタミンと、からなる群から選ばれることを特徴とする、
建材ボードにおける繊維混入板。
【請求項９】
請求項８に記載の建材ボードにおける繊維混入板において、

固形分換算において、前記パルプ１ｋｇに対して、前記重合体を３，０００ｍｇ以上１８，０００ｍｇ以下含むことを特徴とする、
建材ボードにおける繊維混入板。
【請求項１０】
建材ボードにおける繊維混入板の製造方法であって、
セメントと、パルプと、化合物の窒素にアルキレンオキサイド鎖が付加している重合体（エステルを除く）と、を混合する混合工程と、
前記混合工程によって得られたセメント混合スラリーを、抄造する抄造工程と、を含み、
前記アルキレンオキサイド鎖は、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位とを有し、
前記化合物は、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するテトラアルキレンペンタミンと、からなる群から選ばれることを特徴とする、
建材ボードにおける繊維混入板の製造方法。
【請求項１１】
請求項１０に記載の建材ボードにおける繊維混入板の製造方法において、
前記混合工程では、固形分換算において、前記パルプ１ｋｇに対して、前記重合体を３，０００ｍｇ以上１８，０００ｍｇ以下添加することを特徴とする、
建材ボードにおける繊維混入板の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、建材ボードとしての繊維混入板において、材料価格の高騰、環境保護の必要性および資源の有効利用等の観点から、嵩高さに重要なパルプの使用量を減らしつつも、建材ボードにおける繊維混入板の厚みを維持することが望まれている。
【０００３】
製紙の分野で用いられるパルプ嵩高剤としては、例えば、ポリアミンのアルキレンオキシド付加物の末端ヒドロキシル基の一部又は全部がアシル化された化合物を含有する紙用嵩高剤(特許文献１)、脂肪酸のアルキレンオキシド付加物を含有する紙用嵩高剤(特許文献２)等が知られている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】特開２００６－１５２４７０号公報
【文献】特開平１１－２００２８４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
特許文献１～２に記載の紙用嵩高剤は、酸性～中性のスラリーに添加される。このため、スラリーの液性が強アルカリ性である建材ボードにおける繊維混入板においては、十分な嵩高効果が得られないことを本願発明者らは見出した。このため、建材ボードにおける繊維混入板の嵩高性を向上させる技術が望まれる。
【課題を解決するための手段】

【０００６】
本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、以下の形態として実現することができる。
本発明の一形態によれば、セメントとパルプとを含有する建材ボードにおける繊維混入板に用いられる抄造製造用の嵩高剤が提供される。この嵩高剤は、化合物の窒素にアルキレンオキサイド鎖が付加している重合体（エステルを除く）を含み、前記アルキレンオキサイド鎖は、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位とを有し、前記化合物は、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するテトラアルキレンペンタミンと、からなる群から選ばれることを特徴とする。
本発明の一形態によれば、建材ボードにおける抄造製造の繊維混入板が提供される。この繊維混入板は、セメントと、パルプと、化合物の窒素にアルキレンオキサイド鎖が付加している重合体（エステルを除く）と、を含み、前記アルキレンオキサイド鎖は、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位とを有し、前記化合物は、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するテトラアルキレンペンタミンと、からなる群から選ばれることを特徴とする。
本発明の一形態によれば、建材ボードにおける繊維混入板の製造方法が提供される。この製造方法は、セメントと、パルプと、化合物の窒素にアルキレンオキサイド鎖が付加している重合体（エステルを除く）と、を混合する混合工程と、
前記混合工程によって得られたセメント混合スラリーを、抄造する抄造工程と、を含み、
前記アルキレンオキサイド鎖は、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位とを有し、
前記化合物は、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するテトラアルキレンペンタミンと、からなる群から選ばれることを特徴とする。
その他、本発明は、以下の形態として実現することができる。
【０００７】
（１）本発明の一形態によれば、建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤が提供される。この建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤は、セメントとパルプとを含有する建材ボードにおける繊維混入板に用いられる嵩高剤であって、化合物の窒素にアルキレンオキサイド鎖が付加している重合体を含み、前記アルキレンオキサイド鎖は、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位とを有し、前記化合物は、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有

するテトラアルキレンペンタミンと、からなる群から選ばれることを特徴とする。この形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤によれば、建材ボードにおける繊維混入板の嵩高性を向上させることができる。

【０００８】

（２）上記形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤において、前記化合物は、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンと、からなる群から選ばれてもよい。この形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤によれば、建材ボードにおける繊維混入板の嵩高性をより向上させることができる。

【０００９】

（３）上記形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤において、前記化合物は、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンであってもよい。この形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤によれば、建材ボードにおける繊維混入板の嵩高性をより向上させることができる。

【００１０】

（４）上記形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤において、前記重合体は、前記アルキレンオキサイド鎖を４つ有してもよい。この形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤によれば、建材ボードにおける繊維混入板の嵩高性をより向上させることができる。

【００１１】

（５）上記形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤において、前記アルキレンオキサイド鎖は、前記エチレンオキサイド単位を１以上４０以下有してもよい。この形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤によれば、建材ボードにおける繊維混入板の嵩高性をより向上させることができる。

【００１２】

（６）上記形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤において、前記アルキレンオキサイド鎖は、前記プロピレンオキサイド単位を１以上４０以下有してもよい。この形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤によれば、建材ボードにおける繊維混入板の嵩高性をより向上させることができる。

【００１３】

（７）上記形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤において、前記プロピレンオキサイド単位の個数は、前記エチレンオキサイド単位の個数よりも多くてもよい。この形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤によれば、建材ボードにおける繊維混入板の嵩高性をより向上させつつ、取り扱い性を向上させることができる。

【００１４】

（８）本発明の他の形態によれば、建材ボードにおける繊維混入板が提供される。この建材ボードにおける繊維混入板は、セメントと、パルプと、化合物の窒素にアルキレンオキサイド鎖が付加している重合体と、を含み、前記アルキレンオキサイド鎖は、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位とを有し、前記化合物は、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するテトラアルキレンペンタミン、からなる群から選ばれることを特徴とする。この形態の建材ボードにおける繊維混入板によれば、嵩高性に優れる。

【００１５】

（９）上記形態の建材ボードにおける繊維混入板において、固形分換算において、前記パ

ルプ１ｋｇに対して、前記重合体を３，０００ｍｇ以上１８，０００ｍｇ以下含んでもよい。この形態の建材ボードにおける繊維混入板によれば、取り扱い性を向上させつつ、嵩高性に優れる。

【００１６】

（１０）本発明の他の形態によれば、建材ボードにおける繊維混入板の製造方法が提供される。この建材ボードにおける繊維混入板の製造方法は、セメントと、パルプと、化合物の窒素にアルキレンオキサイド鎖が付加している重合体と、を混合する混合工程を含み、前記アルキレンオキサイド鎖は、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位とを有し、前記化合物は、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するテトラアルキレンペンタミンと、からなる群から選ばれることを特徴とする。この形態の建材ボードにおける繊維混入板の製造方法によれば、嵩高性に優れる建材ボードにおける繊維混入板を製造することができる。

【００１７】

（１１）上記形態の建材ボードにおける繊維混入板の製造方法において、前記混合工程では、固形分換算において、前記パルプ１ｋｇに対して、前記重合体を３，０００ｍｇ以上１８，０００ｍｇ以下添加してもよい。建材ボードにおける繊維混入板の製造方法によれば、取り扱い性を向上させつつ、嵩高性に優れる建材ボードにおける繊維混入板を製造することができる。

【００１８】

なお、本発明は、種々の形態で実現することが可能であり、例えば、建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤の製造方法、建材ボードにおける繊維混入板を用いた建造物等の態様で実現することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

Ａ．建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤

本発明の一実施形態である嵩高剤は、セメントとパルプとを含有する建材ボードにおける繊維混入板に用いられる。本実施形態の嵩高剤は、化合物の窒素にアルキレンオキサイド鎖が付加している重合体を含む。以下の説明では、この化合物を「窒素含有化合物」とも呼ぶ。上記アルキレンオキサイド鎖は、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位とを有する。そして、窒素含有化合物は、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するテトラアルキレンペンタミンと、からなる群から選ばれることを特徴とする。

【００２０】

この形態の嵩高剤によれば、上記の重合体を含むことにより、建材ボードにおける繊維混入板の嵩高性を向上させることができる。このような効果が奏するメカニズムついては定かではないが、以下の推定メカニズムが考えられる。つまり、上記の重合体が有する窒素原子に非共有電子対があることから、分子内で分極する結果として、電荷がマイナスチャージされているパルプ繊維と上記の重合体との間で水素結合が生じる。また、上記の重合体がアルキレンオキサイド鎖を含むことにより立体障害が生じる。この結果として、パルプ繊維間の空間が広がるため、嵩高性を向上させる効果を奏すると考えられる。

【００２１】

嵩高性をより向上させる観点から、嵩高剤に用いる窒素含有化合物としては、アミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンと、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンと、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキレントリアミンと、からなる群から選ばれることが好ましい。嵩高剤に用いる窒素含有化合物としては、アミンと、アルキレンジアミンと、ジアルキレントリアミンとがより好ましく、アルキレンジアミンがさらに好ましい。

【００２２】

本実施形態の重合体は、アルキレンオキサイド鎖が付加している。嵩高性をより向上させる観点から、本実施形態の重合体は、アルキレンオキサイド鎖を２つ以上有することが好ましく、３つ以上有することが好ましく、４つ以上有することがさらに好ましく、４つ有することが特に好ましい。

【００２３】

本実施形態のアルキレンオキサイド鎖は、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位とを有する。例えば、窒素含有化合物の窒素に付加した鎖がエチレンオキサイド鎖の場合には、このエチレンオキサイド鎖にはプロピレンオキサイド鎖が付加している。また、窒素含有化合物の窒素に付加した鎖がプロピレンオキサイド鎖の場合には、このプロピレンオキサイド鎖にはエチレンオキサイド鎖が付加している。アルキレンオキサイド鎖は、連続する複数のエチレンオキサイド単位と連続する複数のプロピレンオキサイド単位とを有していてもよく、エチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位とを交互に有していてもよい。

【００２４】

アルキレンオキサイド鎖におけるエチレンオキサイド単位の個数は、特に限定されないが、嵩高性をより向上させる観点から、１以上４０以下であることが好ましく、２以上３８以下であることがより好ましく、２以上３６以下であることがさらに好ましい。

【００２５】

アルキレンオキサイド鎖におけるプロピレンオキサイド単位の個数は、特に限定されないが、嵩高性をより向上させる観点から、１以上４０以下であることが好ましく、５以上３５以下であることがより好ましく、１０以上３０以下であることがさらに好ましい。

【００２６】

エチレンオキサイド単位の個数は、プロピレンオキサイド単位の個数と同じであってもよく、異なっていてもよい。嵩高性をより向上させつつ、取り扱い性を向上させる観点から、プロピレンオキサイド単位の個数は、エチレンオキサイド単位の個数よりも多いことが好ましい。

【００２７】

窒素化合物がアミンである場合、重合体は、例えば、以下の化学式（１）で示すことができる。なお、「ＡＯ」はアルキレンオキサイド鎖を示し、ｎは正の整数を示す。

【００２８】

【化１】

[Chem. 1]



$$NH_2-(AO)_n-H \qquad (1)$$

【００２９】

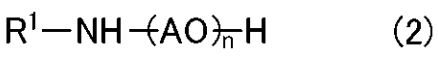
本明細書において、「炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミン」とは、アミノ基を１つ有し、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有する化合物を示す。窒素化合物が、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルアミンである場合、重合体は、例えば、以下の化学式（２）で示すことができる。なお、R^1は炭素数１以上２

０以下のアルキル基を示す。「ＡＯ」はアルキレンオキサイド鎖を示し、ｎは正の整数を示す。

【００３０】

【化２】

[Chem. 2]



(2)

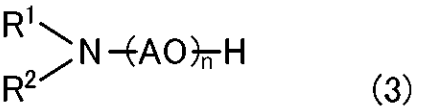
【００３１】

本明細書において、「炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミン」とは、アミノ基を１つ有し、炭素数１以上２０以下のアルキル基を２つ有する化合物を示す。窒素化合物が、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するジアルキルアミンである場合、重合体は、例えば、以下の化学式（３）で示すことができる。なお、R^1およびR^2は、それぞれ独立して、炭素数１以上２０以下のアルキル基を示す。「ＡＯ」はアルキレンオキサイド鎖を示し、ｎは正の整数を示す。

【００３２】

【化３】

[Chem. 3]



(3)

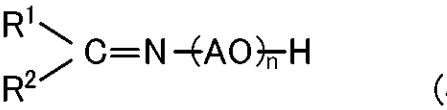
【００３３】

本明細書において、「炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミン」とは、シッフ塩基を１つ有し、炭素数１以上２０以下のアルキル基を１つ有する化合物を示す。窒素化合物が、炭素数１以上２０以下のアルキル基を有するアルキルイミンである場合、重合体は、例えば、以下の化学式（４）で示すことができる。なお、R^1およびR^2は、それぞれ独立して、アルキル基を示す。「ＡＯ」はアルキレンオキサイド鎖を示し、ｎは正の整数を示す。

【００３４】

【化４】

[Chem. 4]



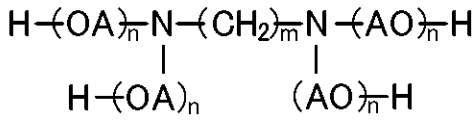
(4)

【００３５】

本明細書において、「炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミン」とは、アミノ基を２つ有し、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を１つ有する化合物を示す。窒素化合物が、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するアルキレンジアミンである場合、重合体は、例えば、以下の化学式（５）で示すことができる。なお、「ＡＯ」はアルキレンオキサイド鎖を示し、ｍおよびｎは、それぞれ独立して、正の整数を示す。

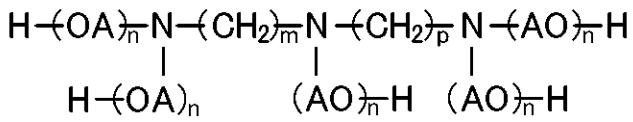
【００３６】

【化５】
[Chem. 5]



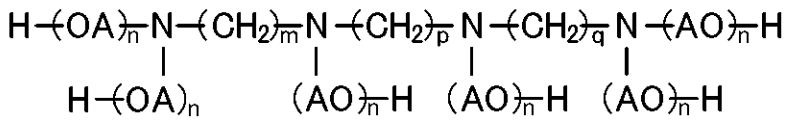
(5)

【００３７】
本明細書において、「炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミン」とは、アミノ基を３つ有し、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を２つ有する化合物を示す。窒素化合物が、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するジアルキレントリアミンである場合、重合体は、例えば、以下の化学式（６）で示すことができる。なお、「ＡＯ」はアルキレンオキサイド鎖を示し、ｍ、ｎ、およびｐは、それぞれ独立して、正の整数を示す。
【００３８】
【化６】
[Chem. 6]



(6)

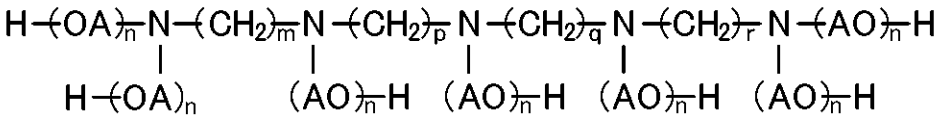
【００３９】
本明細書において、「炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミン」とは、アミノ基を４つ有し、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を３つ有する化合物を示す。窒素化合物が、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミンである場合、重合体は、例えば、以下の化学式（７）で示すことができる。なお、「ＡＯ」はアルキレンオキサイド鎖を示し、ｍ、ｎ、ｐ、およびｑは、それぞれ独立して、正の整数を示す。
【００４０】
【化７】
[Chem. 7]



(7)

【００４１】
本明細書において、「炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するテトラアルキレンペンタミン」とは、アミノ基を５つ有し、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を４つ有する化合物を示す。窒素化合物が、炭素数１以上２０以下のアルキレン基を有するトリアルキレンテトラミンである場合、重合体は、例えば、以下の化学式（８）で示すことができる。なお、「ＡＯ」はアルキレンオキサイド鎖を示し、ｍ、ｎ、ｐ、ｑ、およびｒは、それぞれ独立して、正の整数を示す。
【００４２】

【化８】
[Chem. 8]



【００４３】
建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤は、重合体が液状であればそのまま使用することもでき、また、取扱い性等の観点から、水等を用いて適宜希釈して調製されていてもよい。
【００４４】
建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤は、重合体が溶媒に溶解されたものであってもよく、重合体が分散媒に分散（例えば、懸濁、乳化）されたものであってもよい。かかる溶媒または分散媒としては、特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゾフェノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、グリセリン脂肪酸エステル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、２－ブタノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール等のアルコール類、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化バリウム水溶液等のアルカリ水溶液、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、ポリエーテルアミン等のアミン類等が挙げられる。
【００４５】
本実施形態の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤は、必要に応じて、本発明の効果を妨げない範囲で、任意成分を含んでもよい。かかる任意成分としては、特に限定されないが、例えば、防腐剤、防カビ剤、殺菌剤等が挙げられる。これらの任意成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。
【００４６】
建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤における重合体の濃度は、特に限定されないが、取り扱い性を向上させつつ嵩高効果を向上させる観点から、固形分換算において、パルプ１ｋｇに対して、重合体を、２，０００ｍｇ以上２５，０００ｍｇ以下含むことが好ましく、２，５００ｍｇ以上２０，０００ｍｇ以下含むことがより好ましく、３，０００ｍｇ以上１８，０００ｍｇ以下含むことがさらに好ましい。
【００４７】
Ｂ．建材ボードにおける繊維混入板
本発明の他の形態である建材ボードにおける繊維混入板は、セメントと、パルプと、上記の重合体とを含むことを特徴とする。建材ボードにおける繊維混入板は、特に限定されないが、例えば、窯業サイディングボード、人工スレート、スラグ石膏板、ケイ酸カルシウム板等が挙げられる。本明細書において、窯業サイディングボードは、例えば、家や店舗の外壁材や内壁材として利用される。上記の嵩高剤は、窯業サイディングボードに好適に用いることができる。
【００４８】
〔建材ボードにおける繊維混入板の原料〕
本実施形態において用いられるセメントとしては、特に限定されないが、例えば、普通、早強、超早強、低熱および中庸熱等の各種ポルトランドセメント、石灰石粉末等や高炉徐冷スラグ微粉末を混合したフィラーセメント、各種の産業廃棄物を主原料として製造される環境調和型セメント等が挙げられる。セメントは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、セメントには、フライアッシュ、珪酸カルシウム、石膏、炭酸カルシウム、高炉スラグ、シリカ等の無機粉末が混合されていてもよい。
【００４９】

本実施形態のパルプは、天然繊維を含んで構成され、建材ボードにおける繊維混入板において補強繊維としての役割を有する。原料のパルプは、木材パルプであってもよく、非木材パルプであってもよい。木材パルプとしては、特に限定されないが、例えば、針葉樹クラフトパルプ（ＮＫＰ）や広葉樹クラフトパルプ（ＬＫＰ）等が挙げられる。非木材パルプとしては、特に限定されないが、例えば、ケナフ、バガス、竹、麻、藁等が挙げられる。パルプは、漂白処理された晒パルプであってもよく、漂白処理されていない未晒パルプであってもよい。また、パルプは、木材や非木材から直接作られたバージンパルプであってもよく、既に紙等として製造されたものを回収して原料とした古紙パルプであってもよい。なお、パルプは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００５０】

本実施形態の建材ボードにおける繊維混入板は、必要に応じて、本発明の効果を妨げない範囲で、任意成分を含んでもよい。かかる任意成分としては、特に限定されないが、例えば、消泡剤、炭化水素、防腐剤、防カビ剤、殺菌剤、防錆剤、皮張り防止剤等が挙げられる。これらの任意成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００５１】

〔建材ボードにおける繊維混入板の製造方法〕

本実施形態の建材ボードにおける繊維混入板の製造方法は、特に限定されず、流し込み、押し出し、抄造等の各種製造方法を適用することができる。本実施形態の建材ボードにおける繊維混入板の製造方法では、パルプと、セメントと、上記の重合体と、を混合する混合工程を含む。混合工程では、水に上記の原料を加えたスラリーを、混合撹拌する。混合工程におけるパルプと重合体との配合比率は特に限定されないが、取り扱い性を向上させつつ、嵩高性を向上させる観点から、混合工程では、固形分換算において、パルプ１ｋｇに対して、重合体を３，０００ｍｇ以上１８，０００ｍｇ以下添加することが好ましい。

【００５２】

パルプスラリーやセメント混合スラリーに対する重合体の混合方法は、重合体がスラリー中に分散される方法であれば特に制限されない。例えば、送液ポンプを用いて連続的に混合する方法や、一定期間毎に規定のバッチ量を混合する方法等が挙げられる。また、重合体の混合場所としては、例えば、パルパーや、建材ボードにおける繊維混入板成形時に排出される濾水の戻りライン、原料希釈水等であってもよい。また、必要に応じて、複数の箇所において、重合体が添加されてもよい。

【００５３】

パルプスラリーやセメント混合スラリーの濃度は、特に限定されないが、例えば、パルプスラリーやセメント混合スラリーは、固形分が１質量％以上６０質量％以下であることが好ましい。

【００５４】

抄造製造により建材ボードにおける繊維混入板を製造する場合は、混合工程によって得られたセメント混合スラリーを、抄造する抄造工程をさらに含む。抄造工程では、セメント混合スラリーを、紙のように抄き取って板状の成形板を作製する。より具体的には、例えば、セメント混合スラリーを網上に流し出した後、ろ過し脱水したセメントケーキを生成する。生成したセメントケーキをプレスして成型し、乾燥・硬化させて建材ボードにおける繊維混入板を作製する。

【００５５】

また、押出製造により建材ボードにおける繊維混入板を製造する場合は、セメントと、パルプと、重合体等とを混合した後、押出形成により成型する。その後、乾燥・硬化させて建材ボードにおける繊維混入板を作製する。

【実施例】

【００５６】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定

されるものではない。なお、例中、「%」との記載は、特に限定のない限り質量%を意味する。

【００５７】

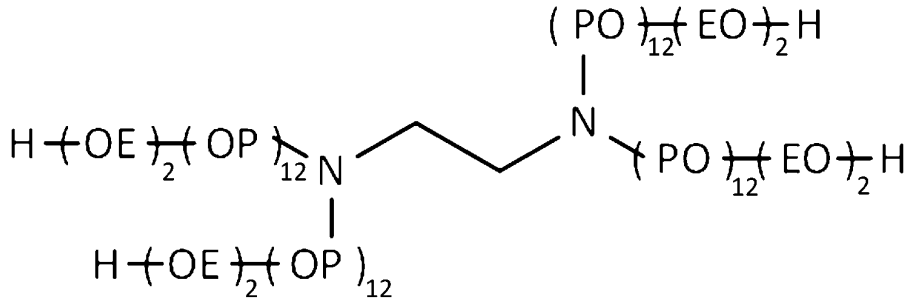
〔重合体Ａ〕

エチレンジアミン６０．１１ｇを撹拌装置及び温度制御装置付きのオートクレーブに仕込み、窒素置換を行った後に１５０℃に昇温した。系の内圧を０．３ＭＰａに調整した後、プロピレンオキサイド２７８８ｇを添加した。その後、１５０℃で１時間保った後、８０℃まで冷却した。その後、系の内圧を常圧にした後、水酸化カリウム２ｇを添加し、その後、１３０℃に昇温してから、窒素バブリングしながら０．０５ＭＰａ以下へ減圧し、この状態において３時間脱水反応を行った。脱水反応終了後、系内の温度を１５０℃とし、系の内圧を０．３ＭＰａに調整した後、エチレンオキサイド３５２ｇを添加した。その後、１５０℃で２時間保つことにより、重合体Ａを得た。重合体Ａは、以下の化学式（９）で示すことができる。

【００５８】

【化９】

[Chem. 9]



(9)

【００５９】

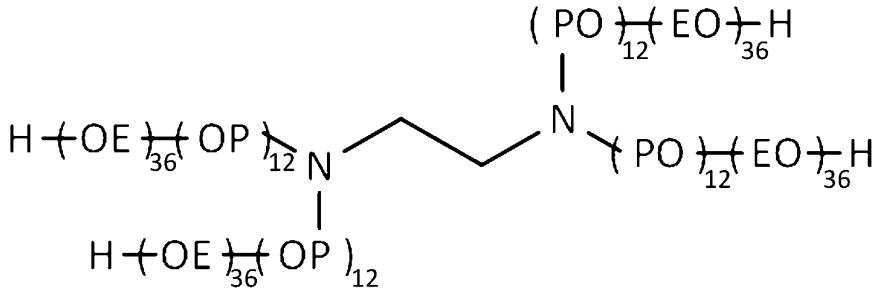
〔重合体Ｂ〕

エチレンオキサイドの添加量を６３４３ｇとした以外は、重合体Ａと同様の製造方法にて、重合体Ｂを得た。重合体Ｂは、以下の化学式（１０）で示すことができる。

【００６０】

【化１０】

[Chem. 10]



(10)

【００６１】

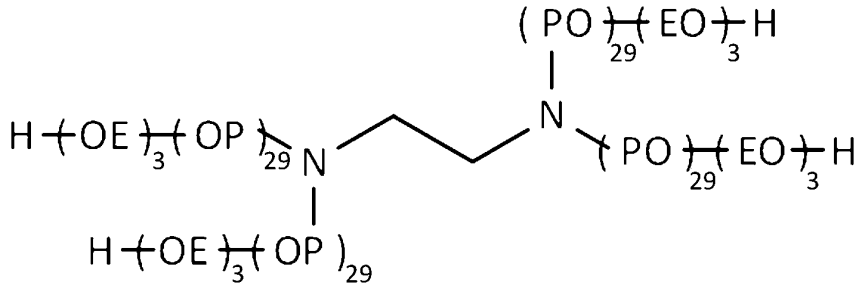
〔重合体Ｃ〕

プロピレンオキサイドの添加量を６７３７ｇとし、エチレンオキサイドの添加量を５２９ｇとした以外は、重合体Ａと同様の製造方法にて、重合体Ｃを得た。重合体Ｃは、以下の化学式（１１）で示すことができる。

【００６２】

【化１１】

[Chem. 11]



(11)

【００６３】

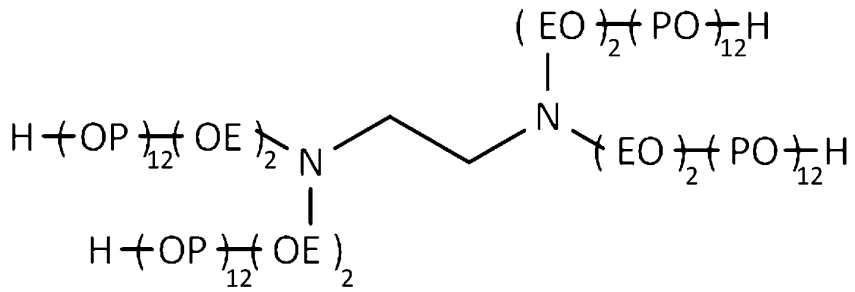
〔重合体Ｄ〕

エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの添加する順番を入れ替えた以外は、重合体Ａと同様の製造方法にて、重合体Ｄを得た。重合体Ｄは、以下の化学式（１２）で示すことができる。

【００６４】

【化１２】

[Chem. 12]



(12)

【００６５】

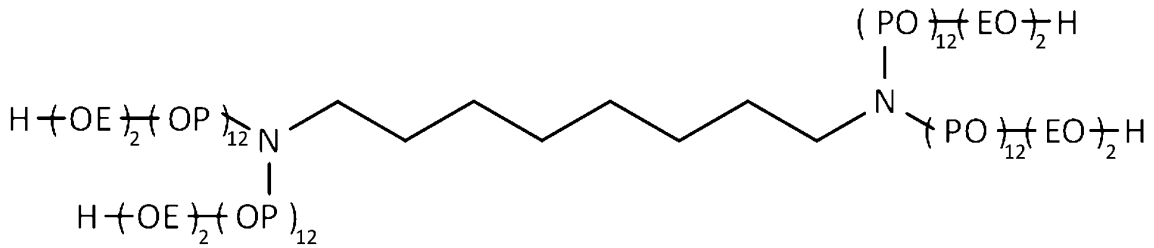
〔重合体Ｅ〕

エチレンジアミンの代わりに１，８－オクタンジアミン１４４．３ｇを用いた以外は、重合体Ａと同様の製造方法にて、重合体Ｅを得た。重合体Ｅは、以下の化学式（１３）で示すことができる。

【００６６】

【化１３】

[Chem. 13]



(13)

【００６７】

〔重合体Ｆ〕

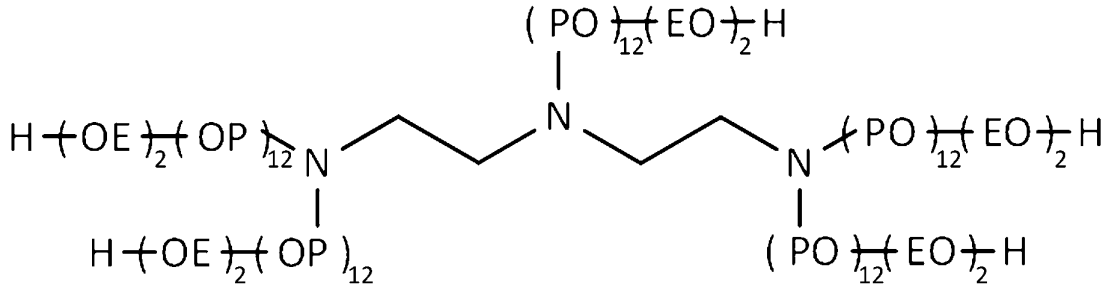
エチレンジアミンの代わりにジエチレントリアミン１０３．２ｇを用い、プロピレンオキサイドの添加量を３４８５ｇとし、エチレンオキサイドの添加量を４４１ｇとした以外

は、重合体Ａと同様の製造方法にて、重合体Ｆを得た。重合体Ｆは、以下の化学式（１４）で示すことができる。

【００６８】

【化１４】

[Chem. 14]



(14)

【００６９】

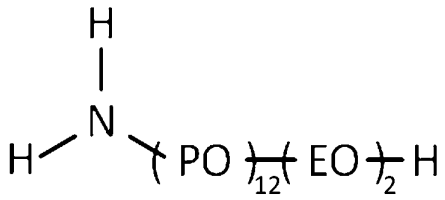
〔重合体Ｇ〕

エチレンジアミンの代わりにアンモニア１７．０ｇを用い、プロピレンオキサイドの添加量を６９６．９ｇとし、エチレンオキサイドの添加量を８８．１ｇとした以外は、重合体Ａと同様の製造方法にて、重合体Ｇを得た。重合体Ｇは、以下の化学式（１５）で示すことができる。

【００７０】

【化１５】

[Chem. 15]



(15)

【００７１】

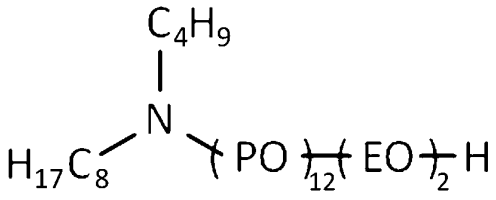
〔重合体Ｈ〕

アンモニアの代わりにＮ－オクチルブチルアミン１８５．３ｇを用いた以外は、重合体Ｇと同様の製造方法にて、重合体Ｈを得た。重合体Ｈは、以下の化学式（１６）で示すことができる。

【００７２】

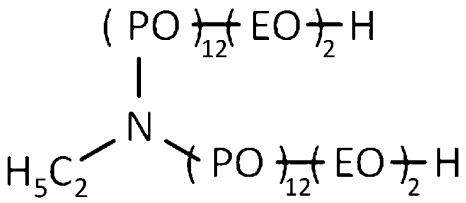
【化１６】

[Chem. 16]



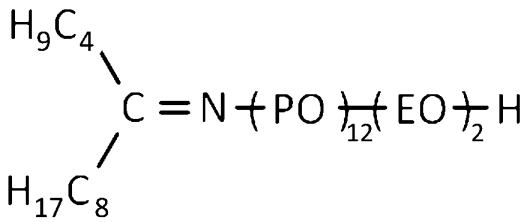
(16)

【００７３】
〔重合体Ｉ〕
アンモニアの代わりにエチルアミン４５．１ｇを用い、プロピレンオキサイドの添加量を１３９４ｇとし、エチレンオキサイドの添加量を１７６．２ｇとした以外は、重合体Ｇと同様の製造方法にて、重合体Ｉを得た。重合体Ｉは、以下の化学式（１７）で示すことができる。
【００７４】
【化１７】
[Chem. 17]



(17)

【００７５】
〔重合体Ｊ〕
アンモニアの代わりに５－トリデカンイミン１９８．４ｇを用いた以外は、重合体Ｇと同様の製造方法にて、重合体Ｊを得た。重合体Ｊは、以下の化学式（１８）で示すことができる。
【００７６】
【化１８】
[Chem. 18]



(18)

【００７７】
〔化合物１（比較例）〕
化合物１として用いたリグニンスルホン酸ナトリウムは、一般にＡＥ減水剤としてセメントボードに添加される物質である。
【００７８】
〔化合物２（比較例）〕
化合物２として用いたラウリルアルコールは、一般に紙用嵩高剤として製紙工程において添加される代表的な物質である。
【００７９】
〔化合物３（比較例）〕
化合物３として用いたテトラブトキシシランは、一般に建材ボード製造時に泡を含ませることで嵩高効果が得られることが公知の物質である。
【００８０】
〔化合物４（比較例）〕
化合物４として用いたステアリン酸ナトリウムは、一般に紙用嵩高剤として製紙工程において添加される物質である。

【００８１】
上述の重合体や化合物を用いて、実施例および比較例の窯業サイディングボードを、以下のように作製した。なお、実施例および比較例におけるパルプスラリーのｐＨは、それぞれ以下の表に示すとおりであった。
【００８２】
〔実施例１〕
古紙パルプを水中に３．７％含むパルプスラリー２５０ｇに、このパルプスラリーに対して２０，０００ｍｇ／ｋｇとなるように重合体Ａを加えて、５分間撹拌した。その後、水１２５０ｇ、フライアッシュ（ＪＩＳ　Ａ６２０１－ＩＩ種相当品)７５ｇ、ポルトランドセメント４５ｇを加えて１分間強撹拌し、セメント混合スラリーを得た。得られたセメント混合スラリーを、Ｎｏ．１濾紙を用いて、直径１００ｍｍサイズの濾過器で吸引濾過した。水分量が４０％程度になるまで吸引濾過を行ない、濾過残渣のセメントケーキを回収した。回収されたセメントケーキを直径１００ｍｍサイズの型枠に入れ、１８ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の圧力でプレスし、成型した。成型物を５０℃飽和水蒸気圧下で１２時間程度静置した後、１６０℃飽和水蒸気圧下で５時間処理して水和反応により硬化させて養生を行なった。その後、１２０℃で２４時間静置して乾燥させることにより、実施例１の窯業サイディングボードを得た。
【００８３】
〔実施例２～８〕
以下の表１に記載された添加量となるように重合体Ａを添加した以外は、実施例１と同様の製造方法にて、窯業サイディングボードを得た。
【００８４】
〔実施例９～１７〕
重合体Ａに代えて重合体Ｂ～Ｊのいずれか一つを用いた以外は、実施例４と同様の製造方法にて、窯業サイディングボードを得た。
【００８５】
〔実施例１８〕
古紙パルプに代えてバージンパルプを用いた以外は、実施例４と同様の製造方法にて、窯業サイディングボードを得た。
【００８６】
〔比較例１〕
重合体Ａを添加しなかった以外は、実施例１と同様の製造方法にて、窯業サイディングボードを得た。
【００８７】
〔比較例２～９〕
以下の表２に記載された添加量となるように表２に記載された化合物を添加した以外は、実施例１と同様の製造方法にて、窯業サイディングボードを得た。
【００８８】
〔比較例１０〕
古紙パルプに代えてバージンパルプを用いたうえで、重合体Ａを添加しなかった以外は、実施例１と同様の製造方法にて、窯業サイディングボードを得た。
【００８９】
〔比較例１１～１４〕
古紙パルプに代えてバージンパルプを用いたうえで、以下の表２に記載された添加量となるように表２に記載された化合物を添加した以外は、実施例１と同様な製造方法にて、窯業サイディングボードを得た。
【００９０】
実施例および比較例の窯業サイディングボードを用いて、下記の方法に従い、各特性を求めた。
【００９１】

＜窯業サイディングボードの厚み＞
　窯業サイディングボードを１２０℃で２４時間乾燥させ、乾燥後の窯業サイディングボードの厚み（ボード厚）を、ノギスを用いて測定した。
【００９２】
＜窯業サイディングボードの嵩高率＞
　比較例１を基準とした実施例１～１７および比較例２～９の嵩高率と、比較例１０を基準とした実施例１８および比較例１１～１４の嵩高率の各々を、上記の方法で測定されたボード厚を用いて算出した。より具体的には、比較例１の窯業サイディングボードの厚みを１００％とした場合の、実施例１～１７および比較例２～９の窯業サイディングボードの厚みから、嵩高率を算出した。同様に、比較例１０を基準とした実施例１８および比較例１１～１４の嵩高率を算出した。
【００９３】
　以下に、得られた結果を示す。
【００９４】

【表１】

Table 1

	No.	含有化合物	添加量 対原料パルプ as solid [mg / kg]	原料パルプ種	養生後 ボード厚 [mm]	嵩高率	スラリー ｐＨ
実施例	1	重合体Ａ	20000	古紙パルプ	14.01	6.1%	12.93
	2		15000		13.99	6.0%	12.94
	3		10000		13.93	5.5%	13.00
	4		5000		13.89	5.2%	12.93
	5		2500		13.77	4.3%	12.90
	6		1000		13.65	3.4%	12.98
	7		500		13.50	2.3%	12.92
	8		100		13.45	1.9%	12.99
	9	重合体Ｂ	5000		13.94	5.6%	12.99
	10	重合体Ｃ	5000		13.86	5.0%	12.98
	11	重合体Ｄ	5000		13.89	5.2%	12.96
	12	重合体Ｅ	5000		13.82	4.7%	12.99
	13	重合体Ｆ	5000		13.79	4.5%	12.91
	14	重合体Ｇ	5000		13.74	4.1%	12.92
	15	重合体Ｈ	5000		13.72	3.9%	12.96
	16	重合体Ｉ	5000		13.71	3.9%	12.93
	17	重合体Ｊ	5000		13.75	4.2%	12.98
	18	重合体Ａ	5000	バージンパルプ	15.16	5.0%	12.96

【００９５】

【表２】

Table 2

	No.	含有化合物	添加量 対原料パルプ as solid [mg / kg]	原料パルプ種	養生後 ボード厚 [mm]	嵩高率	スラリー pH
比較例	1	Ｂｌａｎｋ	—	古紙パルプ	13.20	—	12.96
	2	化合物１ リグニンスルホン酸ナトリウム（ＡＥ減水剤）	1000		13.19	-0.1%	12.93
	3		5000		13.18	-0.2%	13.00
	4	化合物２ ラウリルアルコール（紙嵩高剤）	1000		13.23	0.2%	12.98
	5		5000		13.25	0.4%	12.90
	6	化合物３ テトラブトキシシラン	1000		13.28	0.6%	12.96
	7		5000		13.23	0.2%	12.90
	8	化合物４ ステアリン酸ナトリウム	1000		13.20	0.0%	12.96
	9		5000		13.22	0.2%	12.90
	10	Ｂｌａｎｋ	—	バージンパルプ	14.44	—	12.96
	11	化合物１ リグニンスルホン酸ナトリウム（ＡＥ減水剤）	5000		14.43	-0.1%	12.95
	12	化合物２ ラウリルアルコール（紙嵩高剤）	5000		14.48	0.3%	12.89
	13	化合物３ テトラブトキシシラン	5000		14.47	0.2%	12.99
	14	化合物４ ステアリン酸ナトリウム	5000		14.45	0.1%	12.99

【００９６】

上述の結果から以下のことが分かった。実施例と比較例との比較から、実施形態の重合体を含有することにより、窯業サイディングボードの嵩高性が向上することが分かった。

【００９７】

また、実施例１から実施例８を比較することにより、重合体Ａの含有量が多いほど嵩高性に優れることが分かった。また、実施例４，９－１７を比較することにより、アルキレンジアミンの窒素にアルキレンオキサイド鎖が付加している重合体Ａ～Ｅのいずれか１つを含む実施例４，９－１２のほうが、それ以外の重合体を含む実施例よりも、嵩高性に優れることが分かった。

【００９８】
　また、比較例２，３，１１において添加されたリグニンスルホン酸ナトリウム（化合物１）は、一般にＡＥ減水剤としてセメントボードに添加される物質である。リグニンスルホン酸ナトリウムのようなＡＥ減水剤として用いられる物質では、窯業サイディングボードの嵩高性を向上させる効果は認められなかった。
【００９９】
　比較例４，５，１２において添加されたラウリルアルコール（化合物２）は、一般に紙用嵩高剤として製紙工程において添加される代表的な物質である。ラウリルアルコールのような製紙用嵩高剤として用いられる物質では、窯業サイディングボードの嵩高性を向上させる効果は認められなかった。
【０１００】
　比較例６，７，１３において添加されたテトラブトキシシラン（化合物３）は、一般に建材ボード製造時に泡を含ませることで嵩高効果が得られることが公知の物質である。しかしながら、テトラブトキシシランでは、窯業サイディングボードの嵩高性を向上させる効果は認められなかった。
【０１０１】
　比較例８，９，１４において添加されたステアリン酸ナトリウム（化合物４）は、一般に紙用嵩高剤として製紙工程において添加される物質である。しかしながら、ステアリン酸ナトリウムでは、窯業サイディングボードの嵩高性を向上させる効果は認められなかった。
【０１０２】
　本発明は、上述の実施形態に限られるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲において種々の構成で実現することができる。例えば、発明の概要の欄に記載した各形態中の技術的特徴に対応する実施形態、実施例中の技術的特徴は、上述の課題の一部または全部を解決するために、あるいは、上述の効果の一部または全部を達成するために、適宜、差し替えや、組み合わせを行うことが可能である。また、その技術的特徴が本明細書中に必須なものとして説明されていなければ、適宜、削除することが可能である。
【産業上の利用可能性】
【０１０３】
　本発明の建材ボードにおける繊維混入板用嵩高剤、建材ボードにおける繊維混入板、建材ボードにおける繊維混入板の製造方法によれば、嵩高性に優れる建材ボードにおける繊維混入板を提供できる。このため、嵩高効果による原料コストの削減等に貢献できる。

フロントページの続き

県北九州市若松区響町１丁目１－２）

(56)参考文献　特開２０１４－０７０２９２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００７／０７４９２４（WO，Ａ１）
特開２０１８－１５９１６２（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１５２４７０（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１１５９３５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０６５３５１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２６９７９９（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００２／００９６２８３（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０４Ｂ２／００－３２／０２
４０／００－４０／０６
Ｄ２１Ｂ１／００－１／３８
Ｄ２１Ｃ１／００－１１／１４
Ｄ２１Ｄ１／００－９９／００
Ｄ２１Ｆ１／００－１３／１２
Ｄ２１Ｇ１／００－９／００
Ｄ２１Ｈ１１／００－２７／４２
Ｄ２１Ｊ１／００－７／００
Ｅ０４Ｃ２／００－２／５４