(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/148346 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 24/26 (2006.01) *D06M 15/11* (2006.01)
C04B 16/06 (2006.01) *D06M 101/20* (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056629

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 13 日(13.03.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-056158 2013 年 3 月 19 日(19.03.2013) JP

(71) 出願人: 三洋化成工業株式会社(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒 6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１ Kyoto (JP).

(72) 発明者: 桑重　知義(KUWASHIGE, Tomoyoshi); 〒 6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１　三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 熊木　広和(KUMAKI, Hirokazu); 〒 6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１　三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 古谷　信也 (FURUTANI, Shinya); 〒 5300003 大阪府大阪市北区堂島二丁目１番２７号古谷内外特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/148346 A1

(54) **Title**: ADMIXTURE FOR POLYOLEFIN FIBER-REINFORCED CEMENT

(54) 発明の名称 : ポリオレフィン繊維補強セメント用混和剤

(57) **Abstract**: Provided is a molded cement object which has improved adhesion between the cement and polyolefin fibers and high strength performance. The molded cement object is obtained from a composition (P) for a polyolefin fiber-reinforced cement, the composition (P) comprising a cement (F), an aggregate (G), polyolefin fibers (A), water, and an admixture (C) for polyolefin fiber (A)-reinforced cements that is an emulsion (E) obtained by emulsifying an acid-modified olefin resin (B1) and/or a salt thereof (B2) in water.

(57) 要約: セメントとポリオレフィン繊維の密着性を向上させて高い強度性能を持つセメント成形体を提供する。セメント（Ｆ）、骨材（Ｇ）、ポリオレフィン繊維（Ａ）、水、およびポリオレフィン繊維（Ａ）補強セメントのための混和剤であって、酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）および／またはその塩（Ｂ２）を水中に乳化してなるエマルション（Ｅ）であるポリオレフィン繊維補強セメントのための混和剤（Ｃ）を含有してなるポリオレフィン繊維補強セメント用組成物（Ｐ）を使用してセメント成形体を得る。

明　細　書

発明の名称 ： ポリオレフィン繊維補強セメント用混和剤

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィン繊維補強セメント製品を高強度に成形、施工するためのセメント用混和剤に関する。

背景技術

[0002] モルタル、コンクリート等のセメント硬化物は、圧縮強度に比べて曲げ強度が弱いため、セメントに鋼繊維、ビニロン繊維、ポリオレフィン繊維、炭素繊維、アラミド繊維等の補強繊維を配合している。これらの補強繊維の中でポリオレフィン繊維は、耐熱性や耐アルカリ性に優れる特徴から、吹き付けコンクリート用途や二次製品用途に多く使用されている。

従来、ポリオレフィン繊維の樹脂成分であるオレフィン樹脂は、親水性が低いため、セメント用途に使用する場合には、セメントとの密着性が低く、硬化物の強度を十分に発現できていなかった。これらの問題に対して、ポリオレフィン繊維の表面を界面活性剤で処理する方法（特許文献１、特許文献２）やカルボキシル変性ポリオレフィン系低分子量物で処理する方法が提案されている（特許文献３、特許文献４）。しかしながら従来の方法では、特に水／（セメント等の粉末成分）の比率が高い粘稠性のセメントスラリーに対しては、混練中に表面処理剤がはげ落ちることにより表面処理の効果が失われたり、表面処理をすることにより繊維のスラリー中での分散性が低下することにより、繊維補強の効果が十分発揮されないといった問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭６４－３３０３６号公報

特許文献2：特開平４－２１５５６号公報

特許文献3：特開２０００－３４１４６号公報

特許文献4：特開２０００－３４１４７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明が解決しようとする課題は、ポリオレフィン繊維補強セメント製品において、セメントとポリオレフィン繊維との密着性を向上させて高い強度性能を持つセメント硬化物を得ることができるセメント用混和剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）および／またはその塩（Ｂ２）を水中に乳化してなるエマルション（Ｅ）であるポリオレフィン繊維補強セメントのための混和剤（Ｃ）；セメント（Ｆ）、骨材（Ｇ）、ポリオレフィン繊維（Ａ）、水および上記混和剤（Ｃ）を含有してなるポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）；上記ポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）の製造方法；上記ポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）を硬化してなるセメント硬化物である。

発明の効果

[0006] 本発明のポリオレフィン繊維補強セメントのための混和剤（Ｃ）（以下、単に混和剤（Ｃ）ともいう。）は、セメントとポリオレフィン繊維の密着性を向上させて高い強度性能を持つセメント硬化物（モルタル及びコンクリートを含む。）を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明の混和剤（Ｃ）は、酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）および／またはその塩（Ｂ２）を水中に乳化してなるエマルション（Ｅ）である。ここで、酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）、その塩（Ｂ２）、および（Ｂ１）と（Ｂ２）の混合物を総称して酸変性オレフィン樹脂（Ｂ）と記載するものとする。

酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）は、不飽和結合を有するオレフィン樹脂（ａ）を不飽和結合を有する有機酸（ｂ）または（ｂ）の酸無水物（ｋ）で変性

してなるものである。

[0008] 不飽和結合を有するオレフィン樹脂（ａ）としては、不飽和結合を有するモノマーを共重合させたオレフィン樹脂（ａ１）と熱減成して得られるオレフィン樹脂（ａ２）の２種類がある。

オレフィン樹脂（ａ１）としては、例えば、プロピレン、エチレン、Ｃ４～１２のα－オレフィン等に、ブタジエン、イソプレン等のジエンモノマーを共重合させたオレフィン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体が挙げられる。

オレフィン樹脂（ａ２）は以下の２通りの方法で熱減成して得られる。

オレフィン樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、エチレンまたはプロピレンを主成分として１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセンおよび１－ドデセンなどのＣ４～１２のα－オレフィンを共重合した樹脂等）を窒素通気下で、（１）有機過酸化物不存在下で、通常３００～４５０℃で０．５～１０時間、連続的に熱減成する方法、および（２）有機過酸化物存在下で、通常１８０～３００℃で０．５～１０時間、連続的に熱減成する方法が含まれる。これらのうち好ましいのは（１）の方法である。熱減成法は、例えば特公昭４３－９３６８号公報、特公昭４４－２９７４２号公報、特公平６－７００９４号公報等に記載されている。（ａ１）、（ａ２）ともポリプロピレン系樹脂、すなわち、（ａ１）としてプロピレンに、ブタジエン、イソプレン等のジエンモノマーを共重合させたオレフィン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体が好ましく、（ａ２）としてこれらを熱減成したもの、が好ましい。

[0009] オレフィン樹脂（ａ２）の分子末端には二重結合が導入されているため、不飽和結合を有する有機酸（ｂ）もしくは（ｂ）の酸無水物（ｋ）で変性する割合を多くすることができる。このためオレフィン樹脂（ａ２）が好ましい。

[0010] 不飽和結合を有するオレフィン樹脂（ａ）は、後述の不飽和結合を有する有

機酸（ｂ）もしくは（ｂ）の酸無水物（ｋ）で変性する観点から、分子末端および／または分子鎖中に二重結合を有する。

（ａ）の炭素１，０００個（炭素数１，０００個ともいう）当たりの該分子末端および／または分子鎖中の二重結合数は、通常０．１～２０個、好ましくは０．２～１８個、さらに好ましくは０．３～１６個である。該二重結合数が０．１～２０個であると、後述の（ｂ）もしくは（ｋ）との変性が十分であり、（ａ）の生産性が良好となる。

ここにおいて、該二重結合数は、（ａ）の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（核磁気共鳴）分光法のスペクトルから求めることができる。すなわち、該スペクトル中のピークの帰属を行い、（ａ）の４．５～６ｐｐｍにおける二重結合由来の積分値および（ａ）由来の積分値から、（ａ）の二重結合数と（ａ）の炭素数の相対値を求め、（ａ）の炭素１，０００個当たりの該分子末端および／または分子鎖中の二重結合数を算出する。後述の実施例における二重結合数は該方法に従った。

[0011] オレフィン樹脂（ａ１）の数平均分子量（Ｍｎ）は、通常、１０００～１００，０００であり、好ましくは１，５００～９０，０００である。（ａ１）の数平均分子量が１，０００～１００，０００であると、（ａ１）自身の強度が十分であり、かつ酸変性度を高くすることができるため、ポリオレフィン繊維（Ａ）とセメントとの密着性が良好となる。

また、オレフィン樹脂（ａ２）の数平均分子量（Ｍｎ）は、通常、８００～１００，０００である。好ましくは、１，０００～３０，０００であり、さらに好ましくは１，２００～７，０００である。（ａ２）の数平均分子量が８００～１００，０００であると、（ａ２）自身の強度が十分であり、かつ酸変性度を高くすることができるため、密着性が良好となる。

Ｍｎは高温ゲルパーミィエーションクロマトグラフィー（以下高温ＧＰＣと記載。）で測定することができる。

[0012] オレフィン樹脂（ａ１）の製造方法としては、公知の方法が用いられる。具体的には、単量体を不活性ガスで置換した耐圧反応容器中に吹き込み、触

媒存在下、３０～１２０℃、０．１～５ＭＰａで１～１０時間反応させる方法が挙げられる。触媒としては、例えば、チーグラ・ナッタ系触媒（三塩化チタン／有機アルミニウムなど）やメタロセン触媒を用いることができるが、メタロセン触媒を用いることが好ましい。メタロセン触媒としては、特開２００３－１４７１５７号公報や特開平７－１１８３１６号公報などに記載の公知のものが使用できる。具体的には、例えば、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドやエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリドが例示できる。上記のようなジルコニウム化合物に於いてジルコニウム金属をチタン金属、ハフニウム金属に換えた遷移金属化合物を使用することも出来る。また、これらの触媒は、メチルアルミノキサン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物と併用することができる。

[0013] 不飽和結合を有する有機酸（ｂ）としては、セメント中の陽イオン（カルシウムイオンなど）を吸着するものであれば特に限定はされないが、不飽和カルボン酸（ｂ１）、不飽和スルホン酸（ｂ２）、不飽和リン酸（ｂ３）が好ましく、製造面から不飽和カルボン酸（ｂ１）または（ｂ１）の酸無水物（ｋ１）が好ましい。

[0014] 不飽和カルボン酸（ｂ１）としては、例えば、ジカルボン酸（ｂ１１）［例えば脂肪族（Ｃ４～２４、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸およびメサコン酸）、および脂環式（Ｃ８～２４、例えばシクロヘキセンジカルボン酸およびシクロヘプテンジカルボン酸）］；３価～４価またはそれ以上のポリカルボン酸［例えば脂肪族ポリカルボン酸（Ｃ５～２４、例えばアコニット酸）］が挙げられる。１価のカルボン酸としては、例えば、脂肪族（Ｃ３～３０、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、α－エチルアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸）および脂環式（Ｃ６～２４、例えば、シクロヘキセンカルボン酸）が挙げられる。これらの中で好ましいのはジカルボン酸（ｂ１１）であり、マレイン酸がさらに好ましい。

[0015] 不飽和スルホン酸（ｂ２）としては、例えば、ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スチレンジスルホン酸、２－ヒドロキシ－３－アリルオキシ－１－プロパンスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート、α－メチルスチレンスルホン酸、α－メチルスチレンジスルホン酸、（メタ）アクリルアミドジスルホン酸、２－（メタ）アクリルアミド－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリロキシプロパンスルホン酸、２－（メタ）アクリロイルアミノ－２，２－ジメチルエタンスルホン酸および２－（メタ）アクリロイルオキシエタンスルホン酸等のスルホン基含有単量体類；ポリオキシエチレン（付加モル数９）モノ（メタ）アクリレートの硫酸エステル化物等の硫酸エステル基含有単量体類が挙げられる。これらのうち好ましいのは、ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸である。

[0016] 不飽和リン酸（ｂ３）としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシアルキル（Ｃ２～２４）モノ－およびジホスフェート［２－（メタ）アクリロイルオキシエチルホスフェートおよびフェニル－２－（メタ）アクリロイルオキシエチルホスフェート等］が挙げられる。これらの中で好ましいのは（メタ）アクリロイルオキシアルキル（Ｃ２～２４）モノ－およびジホスフェートである。

[0017] また、不飽和カルボン酸（ｂ１）の酸無水物（ｋ１）としては、上記不飽和ポリカルボン酸の無水物、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、シクロヘキセンジカルボン酸無水物、無水アコニット酸が挙げられる。不飽和カルボン酸（ｂ１）若しくは（ｂ１）の酸無水物（ｋ１）は１種単独でも、２種併用してもいずれでもよい。これらの中で好ましいのは無水マレイン酸である。

不飽和スルホン酸（ｂ２）の酸無水物（ｋ２）としては、例えば、スチレンジスルホン酸、α－メチルスチレンジスルホン酸、（メタ）アクリルアミドジスルホン酸の酸無水物が挙げられる。（ｂ２）若しくは（ｂ２）の酸無

水物（ｋ２）は１種単独でも、２種併用してもいずれでもよい。

不飽和リン酸（ｂ３）の酸無水物（ｋ３）としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシアルキル（Ｃ２～２４）ジホスフェートの酸無水物が挙げられる。（ｂ３）若しくは（ｂ３）の酸無水物（ｋ３）は１種単独でも、２種併用してもいずれでもよい。

[0018] オレフィン樹脂（ａ）を変性する不飽和結合を有する有機酸（ｂ）および（ｂ）の酸無水物（ｋ）の合計重量と（ａ）の重量との比は、好ましくは５０／５０～１／９９、さらに好ましくは４５／５５～２／９８、特に好ましくは４０／６０～３／９７である。

このようにして得られた酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）中の未反応の不飽和結合を有する有機酸（ｂ）および（ｂ）の酸無水物（ｋ）の合計重量は、セメントとの密着性の観点から（Ｂ１）の重量に対して、好ましくは１０重量％以下、さらに好ましくは１重量％以下、特に好ましくは０．１重量％以下である。

[0019] 不飽和結合を有するオレフィン樹脂（ａ）を不飽和結合を有する有機酸（ｂ）若しくは（ｂ）の酸無水物（ｋ）で変性してなる酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）は、さらに脂肪族不飽和炭化水素（ｈ）でもまた変性されてなるものが好ましい。

脂肪族不飽和炭化水素（ｈ）としては、炭素数６～３６の直鎖および分岐鎖を有するα－オレフィンが挙げられる。これらの中で好ましいのは、例えば、１－ヘキセン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、プロピレン三量体、プロピレン四量体およびこれらの２種以上の混合物が挙げられる。これら変性成分の含有量は、好ましくは０～５０モル％である。

[0020] オレフィン樹脂（ａ）と、それを変性する、不飽和結合を有する有機酸（ｂ）若しくは（ｂ）の酸無水物（ｋ）、必要に応じて脂肪族不飽和炭化水素（ｈ）とは、ラジカル開始剤の存在下または非存在下のいずれにおいてもグラフト反応させることができるが、反応性の観点からラジカル開始剤の存在下で反応させるのが好ましい。

ラジカル開始剤としては、例えばアゾ化合物（例えばアゾビスイソブチロニトリルおよびアゾビスイソバレロニトリル）および過酸化物〔単官能（分子内にパーオキシド基を１個有するもの）［例えばベンゾイルパーオキシド、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドおよびジクミルパーオキシド］および多官能（分子内にパーオキシド基を２個以上有するもの）［例えば２，２－ビス（４，４－ジ－ｔ－ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ジ－ｔ－ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジアリルパーオキシジカーボネートおよびｔ－ブチルパーオキシアリルカーボネート］〕が挙げられる。

これらのうち、反応性の観点から好ましいのは過酸化物、さらに好ましいのは単官能過酸化物、とくに好ましいのはジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドおよびジクミルパーオキシドである。

ラジカル重合開始剤の使用量は、不飽和結合を有する有機酸（ｂ）若しくは（ｂ）の酸無水物（ｋ）、および必要に応じて用いる脂肪族不飽和炭化水素（ｈ）の合計重量に基づいて、０．００１～１００重量％、さらに好ましくは０．０１～５０重量％、特に好ましくは０．１～３０重量％である。

[0021] オレフィン樹脂（ａ）に不飽和結合を有する有機酸（ｂ）若しくは（ｂ）の酸無水物（ｋ）、必要に応じて（ｈ）をグラフトさせる具体的な製造方法には、

［１］オレフィン樹脂（ａ）および不飽和結合を有する有機酸（ｂ）若しくは（ｂ）の酸無水物（ｋ）、必要に応じて（ｈ）を加熱溶融、あるいは適当な有機溶媒［炭素数３～１８、例えば、炭化水素（例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン）、ハロゲン化炭化水素（例えば、ジ－、トリ－およびテトラクロロエタンおよびジクロロブタン）、ケトン（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンおよびジ－ｔ－ブチルケトン）およびエーテル（例えば、エチル－ｎ－プロピルエーテル、ジ－ｉ－プロピルエーテル、ジ－ｎ－ブチルエ

ーテル、ジ－ｔ－ブチルエーテルおよびジオキサン）］に懸濁あるいは溶解させ、必要により連鎖移動剤または重合禁止剤を加え、これに必要によりラジカル開始剤［もしくはラジカル開始剤を適当な有機溶媒（上記に同じ）に溶解させた溶液］を加えて加熱撹拌する方法（溶融法、懸濁法および溶液法）、

および［２］ポリオレフィン樹脂（ａ）、（ｂ）若しくは（ｋ）、必要に応じて（ｈ）に必要により連鎖移動剤、重合禁止剤、ラジカル開始剤を予め混合し、押出機、バンバリーミキサーまたはニーダーなどを用いて溶融混練する方法（溶融混練法）が含まれる。これらのうち好ましいのは［１］の方法、さらに好ましいのは溶融法および溶液法である。

溶融法での反応温度は、オレフィン樹脂（ａ）が溶融する温度であればよく、好ましくは１２０～２６０℃、さらに好ましくは１３０～２４０℃である。

溶液法での反応温度は、オレフィン樹脂（ａ）が溶媒に溶解する温度であればよく、好ましくは５０～２２０℃、さらに好ましくは１１０～２１０℃、特に好ましくは１２０～１８０℃である。

[0022] 酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）の内、不飽和結合を有するオレフィン樹脂（ａ）と不飽和結合を有する有機酸（ｂ）若しくは（ｂ）の酸無水物（ｋ）の好ましい組み合わせは、不飽和結合を有するポリプロピレン（ＰＰ）とマレイン酸または無水マレイン酸との変性樹脂が挙げられる。

[0023] 酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）の酸価は５～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。密着性の観点から、より好ましくは２０～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、さらに好ましくは３０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇである。

[0024] 酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）の数平均分子量（Ｍｎ）は１，０００～１００，０００であることが好ましく、より好ましくは１，２００～３０，０００、さらに好ましくは１，５００～８，０００である。（Ｂ１）の数平均分子量が１，０００以上であると（Ｂ１）自身の強度が十分であり、また、１００，０００以下であると本発明のポリオレフィン繊維補強セメント組成物

を成形する際の流動性が良好ため密着性が良好となる。

[0025] 酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）のカルボン酸の一部または全部を中和し、その塩（Ｂ２）とすることが出来る。中和塩を構成する陽イオンとしては、例えば、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、トリエチルアミン、オレイルアミンなどのアルキルアミン、アンモニアが挙げられる。これらの内、好ましいものは、カリウム、ナトリウムである。

酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）の中和率は、２０～１００％であることが好ましく、より好ましくは３０～１００％、さらに好ましくは５０～１００％である。（Ｂ１）の中和率は２０％以上であると（Ｂ１）の乳化性が良くなり、保存安定性も良くなる。

[0026] 本発明の混和剤（Ｃ）は、酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）および／またはその塩（Ｂ２）を水中に均一に混合乳化したエマルション(Ｅ)である。（Ｅ）を製造する際に、界面活性剤（Ｊ）を用いて乳化することが好ましい。従って、エマルション（Ｅ）は、酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）および／またはその塩（Ｂ２）と界面活性剤（Ｊ）とを含有してなるものであることが好ましい。

（Ｊ）としては、非イオン性、カチオン性、アニオン性および両性の界面活性剤が挙げられる。

（１）非イオン性界面活性剤

例えば、アルキレンオキシド（以下ＡＯと略記）付加型ノニオニックス、例えば、疎水性基（炭素数（以下Ｃと記載する。）８～２４またはそれ以上）を有する活性水素原子含有化合物［飽和および不飽和の、高級アルコール（Ｃ８～１８）、高級脂肪族アミン（Ｃ８～２４）および高級脂肪酸（Ｃ８～２４）等］の（ポリ）オキシアルキレン誘導体（ＡＯ付加物およびポリアルキレングリコールの高級脂肪酸モノ－およびジ－エステル）；多価アルコール（Ｃ３～６０）の高級脂肪酸（Ｃ８～２４）エステルの（ポリ）オキシ

アルキレン誘導体（ツイーン型ノニオニックス等）；高級脂肪酸（上記）の（アルカノール）アミドの（ポリ）オキシアルキレン誘導体；多価アルコール（上記）アルキル（Ｃ３～６０）エーテルの（ポリ）オキシアルキレン誘導体；およびポリオキシプロピレンポリオール［多価アルコールおよびポリアミン（Ｃ２～１０）のポリオキシプロピレン誘導体（プルロニック型およびテトロニック型ノニオニックス）］；多価アルコール（上記）型ノニオニックス（例えば多価アルコールの脂肪酸エステル、多価アルコールアルキル（Ｃ３～６０）エーテル、および脂肪酸アルカノールアミド）；並びに、アミンオキシド型ノニオニックス［例えば（ヒドロキシ）アルキル（Ｃ１０～１８）ジ（ヒドロキシ）アルキル（Ｃ１～３）アミンオキシド］。

[0027] （２）カチオン性界面活性剤

例えば、第４級アンモニウム塩型カチオニックス［テトラアルキルアンモニウム塩（Ｃ１１～１００）アルキル（Ｃ８～１８）トリメチルアンモニウム塩およびジアルキル（Ｃ８～１８）ジメチルアンモニウム塩等］；トリアルキルベンジルアンモニウム塩（Ｃ１７～８０）（ラウリルジメチルベンジルアンモニウム塩等）；アルキル（Ｃ８～６０）ピリジニウム塩（セチルピリジニウム塩等）；（ポリ）オキシアルキレン（Ｃ２～４）トリアルキルアンモニウム塩（Ｃ１２～１００）（ポリオキシエチレンラウリルジメチルアンモニウム塩等）；およびアシル（Ｃ８～１８）アミノアルキル（Ｃ２～４）もしくはアシル（Ｃ８～１８）オキシアルキル（Ｃ２～４）トリ［（ヒドロキシ）アルキル（Ｃ１～４）］アンモニウム塩（サパミン型４級アンモニウム塩）［これらの塩には、例えばハライド（クロライド、ブロマイド等）、アルキルサルフェート（メトサルフェート等）および有機酸（下記）の塩が含まれる］；並びにアミン塩型カチオニックス：１～３級アミン〔例えば高級脂肪族アミン（Ｃ１２～６０）、脂肪族アミン（メチルアミン、ジエチルアミン等）のポリオキシアルキレン誘導体［エチレンオキシド（以下ＥＯと略記）付加物等］、およびアシルアミノアルキルもしくはアシルオキシアルキル（上記）ジ（ヒドロキシ）アルキル（上記）アミン（ステアロイロキ

シエチルジヒドロキシエチルアミン、ステアラミドエチルジエチルアミン等）〕の、無機酸（塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸等）塩および有機酸（Ｃ２～２２）塩。

[0028] （３）アニオン性界面活性剤

例えば、高級脂肪酸（上記）塩（ラウリル酸ナトリウム等）、エーテルカルボン酸［ＥＯ（１～１０モル）付加物のカルボキシメチル化物等］、およびそれらの塩；硫酸エステル塩（アルキルおよびアルキルエーテルサルフェート等）、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステルおよび硫酸化オレフィン；スルホン酸塩［アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジアルキルエステル型、α－オレフィン（Ｃ１２～１８）スルホン酸塩、Ｎ－アシル－Ｎ－メチルタウリン（イゲポンＴ型等）等］；並びにリン酸エステル塩等（アルキル、アルキルエーテルおよびアルキルフェニルエーテルホスフェート等）。

[0029] （４）両性界面活性剤

例えば、カルボン酸（塩）型アンフォテリックス［アミノ酸型アンフォテリックス（ラウリルアミノプロピオン酸（塩）等）、およびベタイン型アンフォテリックス（アルキルジメチルベタイン、アルキルジヒドロキシエチルベタイン等）等］；硫酸エステル（塩）型アンフォテリックス［ラウリルアミンの硫酸エステル（塩）、ヒドロキシエチルイミダゾリン硫酸エステル（塩）等］；スルホン酸（塩）型アンフォテリックス［ペンタデシルスルホタウリン、イミダゾリンスルホン酸（塩）等］；並びにリン酸エステル（塩）型アンフォテリックス等［グリセリンラウリル酸エステルのリン酸エステル（塩）等］。

[0030] 上記のアニオン性および両性界面活性剤における塩には、金属塩、例えばアルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウム等）およびＩＩＢ族金属（亜鉛等）の塩；アンモニウム塩；並びにアミン塩および４級アンモニウム塩が含まれる。

界面活性剤（Ｊ）の好ましいものは、（１）非イオン性界面活性剤と（３

）アニオン性界面活性剤である。（１）および（３）で乳化したエマルションは安定性が良くなる。

[0031] 酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）およびその塩（Ｂ２）を合わせて酸変性オレフィン樹脂（Ｂ）と記載する。

（Ｂ）の重量をエマルション(Ｅ)の重量に対して５～６０重量％になるようにエマルション(Ｅ)を製造し、更に水を加えて任意に濃度調整して使用することが出来る。

また、（Ｅ）において、界面活性剤（Ｊ）を使用する場合は、（Ｊ）の添加重量は（Ｂ）に対し好ましくは１～５０重量％、さらに好ましくは２～４０重量％の範囲である。

本発明の混和剤（Ｃ）の製法を例示すると、（Ｂ１）および／またはその塩（Ｂ２）と（Ｅ）を例えば錨型攪拌羽根を有する乳化槽に仕込み、（Ｂ１）の軟化点以上の温度で混合、乳化することにより得ることができる。

[0032] 乳化時に添加する塩基性物質としては、例えば、金属カリウム、金属ナトリウム、酸化カリウム、酸化ナトリウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、アルカノールアミン、アルキルアミン、アンモニアがあげられる。これらの内好ましいものは、水酸化カルシウム、水酸化カリウムである。

本発明の混和剤（Ｃ）には、必要により、消泡剤、抗菌剤および防腐剤などの添加剤を配合することができる。これらの添加剤を用いる場合の添加量は、通常０．５重量％以下である。

[0033] 本発明に使用されるポリオレフィン繊維（Ａ）としては、ポリエチレン繊維や、ポリプロピレン繊維、あるいは１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセンおよび１－ドデセンなどのＣ４～１２のα－オレフィンを重合したものが使用できる。これらのうち、好ましいものは、ポリエチレン繊維や、ポリプロピレン繊維であり、さらに好ましくはポリプロピレン繊維である。ポリプロピレン繊維は耐熱性が高いため、オートクレーブ養生など高温で養生する用途に適している

。

ポリオレフィン繊維（Ａ）の繊維長としては、分散性と補強効果の観点から、２～５０ｍｍが好ましく、繊維経はセメントの補強強度から０．０５～３ｍｍが好ましい。繊維の断面は円形、楕円形、四角形のものの他、表面積を増やすために十字形、星形、凹凸のあるものが使用される。

[0034] 本発明に使用するポリオレフィン繊維（Ａ）は、その表面を水溶性繊維表面処理剤（Ｄ）で被覆されていてもよい。水溶性繊維表面処理剤（Ｄ）は繊維表面処理剤が水溶性であるものを意味する。

収束繊維の処理剤の被覆率は、一般的に浸漬処理するためほぼ１００％に近いと推定される。また、水溶性繊維表面処理剤（Ｄ）の付着量は、（Ａ）の重量に対して０．１～５重量％であることが好ましい。

（Ｄ）は（Ａ）の集束剤として使用されているものである。

（Ｄ）は水溶性高分子が好ましく、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、アルギン酸ソーダ、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、澱粉、澱粉の誘導体が挙げられる。これらの中で好ましいのは、ポリビニルアルコール、澱粉である。水溶性高分子の集束剤であれば、セメントを混練する時の混練水により、解繊ができるため、分散性も良くなる。

[0035] ポリオレフィン繊維（Ａ）は、更に、例えば、鋼繊維、無機繊維（ガラス繊維及び炭素繊維等）及びパルプ系繊維、ポリオレフィン繊維以外の有機繊維（ポリアミド繊維、ポリエステル繊維及びビニロン繊維等）と併用して使用することができる。

[0036] 本発明のポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）としては、セメント（Ｆ）、骨材（Ｇ）、ポリオレフィン繊維（Ａ）、そして混和剤（Ｃ）および水を含有するものであるが、これら以外に、公知のセメント用混和材及び混和剤等を含有しても良い。

[0037] 本発明のポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）に使用されるセメント（Ｆ）としては、例えば、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランド

セメント、アルミナセメント、高炉セメント、及び着色セメントが挙げられる。

また、骨材（Ｇ）としては、例えば、骨材川砂、砕砂、硅砂、硅石粉、ワラストナイト、石灰石、マイカ類、軽量骨材、シリカフューム、フライアッシュ、スラグ、ポゾラン、セメント板製造時の不良品、セメント板施工時に発生する端材及び建築物解体時に発生するセメント板廃棄物等を破砕したリサイクル粉末が挙げられる。

公知のセメント用混和材及び混和剤としては、例えば、膨張材、高性能減水剤、減水剤、ＡＥ減水剤、高性能ＡＥ減水剤、流動化剤、硬化促進剤，消泡剤（抑泡剤及び破泡剤）、急結剤、硬化遅延剤、防錆剤、及びポリマーセメントコンクリート又はポリマーモルタル用のポリマーディスパージョン、セルロース系増粘剤、分散剤、繊維材料、軽量化材が挙げられる。

[0038] ポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）におけるセメント（Ｆ）と骨材（Ｇ）の比率は、好ましくは５／９５～９０／１０重量％であり、更に好ましくは１０／９０～８５／１５重量％、特に好ましくは１５／８５～８０／２０重量％である。

上記の範囲であれば、セメント成形品の強度が向上するため好ましい。

ポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）における水の配合量は、成形又は施工する時の生産性の観点から、セメント（Ｆ）、骨材（Ｇ）の合計量に対して、好ましくは２０／１００～２００／１００である。

ポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）における混和剤（Ｃ）の含有量は、セメント（Ｆ）、骨材（Ｇ）、ポリオレフィン繊維（Ａ）、水、および混和剤（Ｃ）の合計重量に基づいて、好ましくは０．０１～１０重量％、より好ましくは０．０２～８重量％、より好ましくは０．０５～５重量％である。

[0039] ポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）の製造方法としては、セメント（Ｆ）、骨材（Ｇ）および水からなる群より選ばれる少なくとも１種（Ｒ）、すなわち（Ｆ）、（Ｇ）、水、（Ｆ）と（Ｇ）の混合物、（Ｆ）と水の

混合物、（Ｇ）と水の混合物、または（Ｆ）と（Ｇ）と水の混合物と、混和剤（Ｃ）を混合した後、残りの成分を混合して（Ｐ）とする方法；
または上記（Ｒ）とポリオレフィン繊維（Ａ）の混合物（Ｑ）と、混和剤（Ｃ）を混合した後、残りの成分を混合して（Ｐ）とする方法；が挙げられる。

これらの方法の中で、（１）水に混和剤（Ｃ）を加えた後、他の成分を添加する方法、（２）セメント（Ｆ）、骨材（Ｇ）、ポリオレフィン繊維（Ａ）と水を混練する工程途中で、（Ｃ）を添加する方法が好ましい。

[0040] 本発明のポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）は、ニーダー、オムニミキサー（登録商標）、アイリッヒミキサー等の混練機を使用して混練することができる。

上記の方法で得られた組成物（Ｐ）は、押出成形法や、プレス成形法などによって所望の形状に成形することができ、又スプレーにより構造物へ吹き付けて塗布することもできる。

成形加工した製品は、更に切断機を用いて所定の長さに切断でき、蒸気養生（６０～１００℃で４～３６時間）及び／又はオートクレーブ養生（１２０～２００℃で５～１５時間）することにより硬化し、セメント硬化物とすることができる。

実施例

[0041] 以下、実施例により本発明を更に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。以下において特記しない限り、部は重量部を表す。

[0042] 分析方法

＜酸価測定方法＞

試料、酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）またはその塩（Ｂ２）１～２ｇを１３０℃に加熱した熱キシレン２０ｍｌに溶解後、フェノールフタレインを加え、０．１ｍｏｌ／Ｌカリウム・メチルアルコール滴定用溶液で滴定を行って、酸価を求めた。

[0043] ＜数平均分子量（Ｍｎ）測定方法＞

酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）、（Ｂ１）の塩（Ｂ２）、不飽和結合を有するオレフィン樹脂（ａ）について以下の条件で、数平均分子量（Ｍｎ）を測定した。

装置：高温ＧＰＣ（装置名Ａｌｌｉａｎｃｅ　型番ＧＰＣＶ２０００、メーカーＷａｔｅｒｓ製）

溶媒：オルトジクロロベンゼン

基準物質：ポリスチレン

サンプル濃度：３ｍｇ／ｍｌ

カラム温度：１３５℃

[0044] ＜体積平均粒子径測定方法＞

エマルション（Ｅ）を水で希釈することにより所定の透過率になるよう濃度調整されたサンプルにて体積平均粒子径を測定した。

装置：レーザー回折散乱測定装置（ＬＡ－７５０、堀場製作所製）

[0045] 実施例１

反応容器に、プロピレン９８モル％およびエチレン２モル％を構成単位とするポリオレフィン（ａ０－１）［商品名「サンアロマーＰＺＡ２０Ａ」、サンアロマー（株）製、Ｍｎ１００，０００、以下同じ。］１００部を窒素雰囲気下に仕込み、気相部分に窒素を通気しながらマントルヒーターにて加熱溶融し、撹拌しながら３６０℃で７０分間熱減成を行い、オレフィン樹脂（ａ－１）を得た。炭素１，０００個当たりの分子末端および／またはポリマー鎖中の二重結合数は７．２個、Ｍｎは３，０００であった。

反応容器に（ａ－１）１００部、無水マレイン酸（ｂ－１）３２．７部、１－デセン（ｈ－１）２３．６部、およびキシレン１００部を仕込み、窒素置換後、窒素通気下に１３０℃まで加熱昇温して均一に溶解させた。ここにジクミルパーオキシド［商品名「パークミルＤ」、日油（株）製］０．５部をキシレン１０部に溶解させた溶液を１０分間で滴下した後、キシレン還流下３時間撹拌を続けた。その後、減圧下（１．５ｋＰａ、以下同じ。）でキシレンおよび未反応の無水マレイン酸を留去して、酸変性オレフィン樹脂（Ｂ

１－１）を得た。（Ｂ１－１）は、酸価は１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｍｎは５，０００であった。

撹拌機及び温度調節機能を備えた耐圧反応容器に（Ｂ１－１）３００部、中和率８０％に相当する水酸化ナトリウム２０．６部、オレイン酸ナトリウム２０部、水６９０部を仕込み、１５０℃で１時間攪拌することにより、乳化して混和剤（Ｃ－１）１０００部を得た。得られたエマルション（Ｅ－１）の体積平均粒子径は６０ｎｍであった。

[0046] 実施例２

実施例１において、無水マレイン酸（ｂ－１）３２．７部、１－デセン（ｈ－１）２３．６部に代えて、（ｂ－１）２４．０部、（ｈ－１）１８．５部を用いた他は実施例１と同様にしてカルボキシル変性オレフィン樹脂（Ｂ１－２）を得た。（Ｂ１－２）の酸価は９６ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｍｎは５，０００であった。実施例１において（Ｂ１－１）３００部を（Ｂ１－２）３００部、水酸化ナトリウム４１．１部を１６．５部に変えて他は同じ条件で乳化して混和剤（Ｃ－２）を得た。得られたエマルション（Ｅ－２）の体積平均粒子径は５８ｎｍであった。

[0047] 実施例３

実施例１において、熱減成時間を７０分間から１００分間に変えることで、炭素１，０００個当たりの分子末端および／またはポリマー鎖中の二重結合数が１８個、Ｍｎは１，２００であるオレフィン樹脂（ａ－２）を得た。（ａ－１）１００部、無水マレイン酸（ｂ－１）３２．７部、１－デセン（ｈ－１）２３．６部に代えて、（ａ－２）１００部、（ｂ－１）１００．０部、（ｈ－１）８５．７部を用いた他は実施例１と同様にして酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１－３）を得た。（Ｂ１－３）の酸価は２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｍｎは３，０００であった。実施例１において、（Ｂ１－１）３００部を（Ｂ１－３）３００部、水酸化ナトリウム４１．１部を３４．３部に変えて他は同じ条件で乳化して混和剤（Ｃ－３）を得た。得られたエマルション（Ｅ－３）の体積平均粒子径は６０ｎｍであった。

[0048] 実施例４

実施例１において、（ａ－１）１００部、無水マレイン酸（ｂ－１）３２．７部、１－デセン（ｈ－１）２３．６ｇに代えて、（ａ－２）１００部、（ｂ－１）１１６．８部、１－ヘキセン（ｈ－２）５０．５部を用いた他は実施例１と同様にして酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１－４）を得た。（Ｂ１－４）の酸価は２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｍｎは２，５００であった。実施例１において、（Ｂ１－１）３００部を（Ｂ１－４）３００部、水酸化ナトリウム４１．１部を４２．９部に変えて他は同じ条件で乳化して混和剤（Ｃ－４）を得た。得られたエマルション（Ｅ－４）の体積平均粒子径は５５ｎｍであった。

[0049] 実施例５

実施例１において、（ａ－１）１００部、無水マレイン酸（ｂ－１）３２．７部、１－デセン（ｈ－１）２３．６ｇに代えて、（ａ－２）１００部、（ｂ－１）１９．０部、（ｈ－1）０部を用いた他は実施例１と同様にして酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１－５）を得た。（Ｂ１－５）の酸価は９１ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｍｎは１，６００であった。実施例１において、（Ｂ１－１）３００部を（Ｂ１－５）３００部、水酸化ナトリウム４１．１部を１５．６部に変えて他は同じ条件で乳化して混和剤（Ｃ－５）を得た。得られたエマルション（Ｅ－５）の体積平均粒子径は６４ｎｍであった。

[0050] 実施例６

実施例１において、熱減成時間を７０分間から２０分間に変えることで、炭素１，０００個当たりの分子末端および／またはポリマー鎖中の二重結合数が０．３個、Ｍｎは４５，０００であるオレフィン樹脂（ａ－３）を得た。製造法１において、（ａ－１）１００部、無水マレイン酸（ｂ－１）３２．７部、１－デセン（ｈ－１）２３．６部に代えて、（ａ－３）１００部、（ｂ－１）１３．４部、（ｈ－２）８．５部を用いた他は実施例１と同様にしてカルボキシル変性オレフィン樹脂（Ｂ１－６）を得た。（Ｂ１－６）の酸価は６３ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｍｎは５０，０００であった。実施例１において

、（Ｂ１－１）３００部を（Ｂ１－６）３００部、水酸化ナトリウム４１．１部を１０．８部に変えて他は同じ条件で乳化して混和剤（Ｃ－６）を得た。得られたエマルション（Ｅ－６）の体積平均粒子径は６２ｎｍであった。

[0051] 実施例７

実施例１において、無水マレイン酸（ｂ－１）３２．７部、１－デセン（ｈ－１）２３．６ｇに代えて、イタコン酸（ｂ－２）３１．０部、（ｈ－1）１８．５部を用いた他は実施例１と同様にして酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１－７）を得た。（Ｂ１－７）の酸価は１７９ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｍｎは４，６００であった。実施例１において、（Ｂ１－１）３００部を（Ｂ１－７）３００部、水酸化ナトリウム４１．１部を３０．７部に変えて他は同じ条件で乳化して混和剤（Ｃ－７）を得た。得られたエマルション（Ｅ－７）の体積平均粒子径は７０ｎｍであった。

[0052] 実施例８

実施例１において、ポリオレフィン（ａ０－１）１００部に代えて、プロピレン８０モル％、１－ブテン２０モル％を構成単位とするポリオレフィン（ａ０－２）［商品名「タフマーＸＭ－５０８０」、三井化学（株）製、Ｍｎ９０，０００、以下同じ。］に変更することで、炭素１，０００個当たりの分子末端および／またはポリマー鎖中の二重結合数が０．５個、Ｍｎは６５０００であるオレフィン樹脂（ａ－４）を得た。実施例１において、（ａ－１）１００部、無水マレイン酸（ｂ－１）３２．７部、１－デセン（ｈ－１）２３．６部に代えて、（ａ－４）１００部、（ｂ－１）７．８部、（ｈ－２）３．３部を用いた他は実施例１と同様にして酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１－８）を得た。（Ｂ１－８）の酸価は４０ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｍｎは７５，０００であった。実施例１において、（Ｂ１－１）３００部を（Ｂ１－８）３００部、水酸化ナトリウム４１．１部を６．９部に変えて他は同じ条件で乳化して混和剤（Ｃ－８）を得た。得られたエマルション（Ｅ－８）のの体積平均粒子径は８０ｎｍであった。

[0053] 実施例９

実施例１において、無水マレイン酸（ｂ－１）３２．７部、１－デセン（ｈ－１）２３．６ｇに代えて、アクリル酸（ｂ－３）１５．１部、（ｈ－1）１８．５部を用いた他は実施例１と同様にして酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１－９）を得た。（Ｂ１－９）の酸価は８８ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｍｎは４，９００であった。実施例１において、（Ｂ１－１）３００部を（Ｂ１－９）３００部、水酸化ナトリウム４１．１部を１５．１部に変えて他は同じ条件で乳化して混和剤（Ｃ－９）を得た。得られたエマルション（Ｅ－９）の体積平均粒子径は９０ｎｍであった。

[0054] 実施例１０

実施例１において、無水マレイン酸（ｂ－１）３２．７部、１－デセン（ｈ－１）２３．６ｇに代えて、無水マレイン酸（ｂ－１）１．７部、（ｈ－1）１８．５部を用いた他は実施例１と同様にして酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１－１０）を得た。（Ｂ１－１０）の酸価は８ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｍｎは４，４００であった。実施例１において、（Ｂ１－１）３００部を（Ｂ１－１０）３００部、水酸化ナトリウム４１．１部を１．４部に変えて他は同じ条件で乳化して混和剤（Ｃ－１０）を得た。得られたエマルション（Ｅ－１０）の体積平均粒子径は８４ｎｍであった。

[0055] 実施例１１

実施例１において、無水マレイン酸（ｂ－１）３２．７部、１－デセン（ｈ－１）２３．６部に代えて、アリルスルホン酸（ｂ－４）１５．１部、１－デセン（ｈ－１）１８．５部を用いた他は実施例１と同様にして酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１－１１）を得た。（Ｂ１－１１）の酸価は７８ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｍｎは４，９００であった。実施例１において、（Ｂ１－１）３００部を（Ｂ１－１１）３００部、水酸化ナトリウム４１．１部を１３．４部に変えて他は同じ条件で乳化して混和剤（Ｃ－１１）を得た。得られたエマルション（Ｅ－１１）の体積平均粒子径は８６ｎｍであった。

[0056] 本発明の混和剤（Ｃ－１）～（Ｃ－１１）を表１に示した。

[0057]

[表1]

				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
ポリオレフィン繊維補強セメント用混和剤(C)				(C−1)	(C−2)	(C−3)	(C−4)	(C−5)	(C−6)	(C−7)	(C−8)	(C−9)	(C−10)	(C−11)
酸変性オレフィン樹脂(B)	共重合成分	番号	炭素数1000個当たりの不飽和結合の数	Mn										
	不飽和結合を有するオレフィン樹脂(a)	a−1	7.2	3000	100	100	0	0	0	100	0	100	100	100
		a−2	18	1200	0	0	100	100	0	0	0	0	0	0
		a−3	0.3	45000	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0
		a−4	0.5	65000	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
	不飽和結合を有する有機酸(b)	b−1	無水マレイン酸		32.7	24	100	116.8	19	13.4	0	7.8	0	1.7	0
		b−2	イタコン酸		0	0	0	0	0	0	31	0	0	0	0
		b−3	アクリル酸		0	0	0	0	0	0	0	0	15.1	0	0
		b−4	アリルスルホン酸		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15.1
	脂肪族不飽和炭化水素(h)	h−1	1−デセン		23.6	18.5	85.7	0	0	0	18.5	0	18.5	18.5	18.5
		h−2	1−ヘキセン		0	0	0	50.5	0	8.5	0	3.3	0	0	0
		h−3	1−ブテン		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸価 (KOHmg/g)				120	96	200	250	91	63	179	40	88	8	78
	数平均分子量(Mn)				5,000	5,000	3,000	2,500	1,600	50,000	4,600	75,000	4,900	4,400	4,900
(E)	粒子径(μm)				60	58	60	55	64	62	70	80	90	84	86

[0058] ＜実施例１２＞

ポリプロピレン繊維集合体（２．２ｄｔｅｘ）をハイアミロース型エーテル化トウモロコシ澱粉（商品名：パイオスターチＫＹ、日澱化学社製）（Ｄ－１）の５重量％水溶液に浸漬した後、絞りロールにて絞り、ポリプロピレ

ン繊維集合体にハイアミロース型エーテル化トウモロコシ澱粉を付着させた。ハイアミロース型エーテル化トウモロコシ澱粉はポリプロピレン繊維の集束剤として用いるものである。約１１０℃にて１５分間乾燥後、カッターにて６ｍｍ長に切断してポリオレフィン繊維（Ａ－１）を作成した。

「普通ポルトランドセメント」（Ｆ－１）［太平洋セメント（株）製］８００重量部、「フライアッシュ」（Ｇ－１）［骨材、ＪＩＳ２種適合品、（株）テクノ中部製］２００重量部、セルロース系増粘剤（製品名ＳＨＶ－ＰＦ、信越化学工業社製）５重量部、上記ポリオレフィン繊維（Ａ－１）１０重量部をドライブレンドした後、水２５０重量部に予め実施例に記載の混和剤（Ｃ－１）１重量部（固形分換算）を加えて均一分散させた分散液を添加して、ニーダーで１０分間混練してポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ－１）を作製した。

[0059] ＜実施例１３＞

ポリプロピレン繊維集合体（２．２ｄｔｅｘ）をポバール（商品名：デンカポバールＫ－１７Ｃ、電気化学工業社製）（Ｄ－２）の５％水溶液に浸漬した後、絞りロールにて絞り、ポリプロピレン繊維集合体にポバールを付着させた。ポバールはポリプロピレン繊維の集束剤として用いるものである。約１１０℃にて１５分間乾燥後、カッターにて６ｍｍ長に切断してポリオレフィン繊維（Ａ－２）を作成した。

実施例１２において、ポリオレフィン繊維（Ａ－１）を（Ａ－２）に、混和剤（Ｃ－１）を（Ｃ－２）に代えた他は同様にして、実施例１３のポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ－２）を作製した。

[0060] ＜実施例１４～２２＞実施例１４～２２において、実施例１２の混和剤（Ｃ－１）をそれぞれ（Ｃ－３）～（Ｃ－１１）に代えた他は同様にして、実施例１４～２２のポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ－３）～（Ｐ－１１）を作製した。

[0061] ＜実施例２３＞

ポリプロピレン繊維集合体（２．２ｄｔｅｘ）を集束剤を使用せずにカッタ

ーにて６ｍｍ長に切断してポリオレフィン繊維（Ａ－３）を作成した。

実施例１２において、ポリオレフィン繊維（Ａ－１）、混和剤（Ｃ－１）をそれぞれ（Ａ－３）、（Ｃ－１１）に代えた他は同様にして、実施例２３のポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ－１２）を作製した。

[0062] ＜比較例１～１１＞

実施例１２～２２において、混和剤（Ｃ－１）～（Ｃ－１１）を使用しないこと以外は、同様にして比較例１～１１のポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ’－１）～（Ｐ’－１１）を作製した。

[0063] ＜比較例１２＞

実施例１２の混和剤（Ｃ－１）１重量部（固形分換算）をラウリルフォスフェートカリウム塩（パイオニンＡ－７１－Ｋ竹本油脂工業社製）（Ｃ’－１）に変えた以外は、実施例１２と同様にして比較ポリオレフィン繊維補強セメント用組成物（Ｐ’－１２）を作製した。

[0064] 本発明のポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ－１）～（Ｐ－１２）、比較ポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ’－１）～（Ｐ’－１２）を表２、３に示した。

[0065]

[表2]

繊維補強セメント用組成物(P)			実施例																			
			12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23								
			(P−1)	(P−2)	(P−3)	(P−4)	(P−5)	(P−6)	(P−7)	(P−8)	(P−9)	(P−10)	(P−11)	(P−12)								
繊維補強セメント組成物(P)	ポリオレフィン繊維(A)	(A−1)	10	0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0								
		(A−2)	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0								
		(A−3)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10								
	繊維補強セメント用混和剤(C)	(C−1)	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0								
		(C−2)	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0								
		(C−3)	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0								
		(C−4)	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0								
		(C−5)	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0								
		(C−6)	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0								
		(C−7)	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0								
		(C−8)	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0								
		(C−9)	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0								
		(C−10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0								
		(C−11)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	1.0								
		(C'−1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0								
	セメント(F)	(F−1)	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800								
	骨材(G)	(G−1)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200								
	水		250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250								
	セルロース系増粘剤		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0								
評価	混練後硬度		2.0	2.0	2.0	2.0	2.5	2.5	3.0	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5								
	(A)の分散状態		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○								
成形物	評価	曲げ強度(MPa)	18.0	17.6	17.1	16.9	17.2	18.2	16.4	15.7	14.9	14	13.8	13.9								

[0066]

[表3]

比較例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	(P'−1)	(P'−2)	(P'−3)	(P'−4)	(P'−5)	(P'−6)	(P'−7)	(P'−8)	(P'−9)	(P'−10)	(P'−11)	(P'−12)
繊維補強セメント用組成物(P)												
繊維補強セメント組成物(P)	ポリオレフィン繊維(A) (A−1)	10	0	10	10	10	10	10	10	10	10	0	10
	(A−2)	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(A−3)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0
	繊維補強セメント用混和剤(C) (C−1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(C−2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(C−3)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(C−4)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(C−5)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(C−6)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(C−7)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(C−8)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(C−9)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(C−10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(C−11)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(C'−1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0
	セメント(F) (F−1)	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
	骨材(G) (G−1)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	水	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	セルロース系増粘剤	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	評価 混練後硬度	4.0	4.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.0
	評価 (A)の分散状態	△	△	△	△	△	△	△	△	×	×	×	△
成形物	評価 曲げ強度(MPa)	7.2	7.4	7.2	7.1	6.9	6.8	5.9	6.1	5.9	5.8	5.9	7.8

[0067] ポリオレフィン繊維補強セメント組成物の混練後硬度、該組成物の分散状態、該組成物を硬化させて得た硬化物について、以下の評価方法で評価を行い、評価結果を上記表２、３に記載した。

[0068] 評価方法

＜混練後硬度＞

混練したポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）を取り出し、その表面に測定用探針が垂直になるようにして、ＮＧＫ式硬度計（日本ガイシ製）を用いて硬度を測定した。上記の方法で異なる箇所について１０回測定し、この算術平均値を混練後硬度とした。

[0069] ＜分散状態＞

硬度測定に使用したポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）を断面積が１０ｃｍ^{2}になる大きさに手で破断し、目視にて断面中の繊維の分散状態を観察した。

○：繊維は解繊され、均一に分散されている。

△：繊維は解繊されているが、均一には分散できていない。

×：解繊されず集束した繊維が残っている。

[0070] ＜曲げ強度＞

ポリオレフィン繊維補強セメント用組成物（Ｐ）を押出成形機［商品名「ＳＹ－５０Ｅ」、石川時鉄工所（株）］を用い、４０×４０×１６０ｍｍの大きさの試験体に成形し、７０℃で４８時間硬化させて硬化物を得た。この硬化物について、ＪＩＳ　Ｒ５２０１－１９９７（セメントの物理試験方法）に準拠した曲げ強度（曲げ強さ）を測定した。

[0071] 表２、３に示すように、本発明の混和剤（Ｃ）を本発明のポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）の製造方法により添加して作成したセメント組成物（Ｐ）は、比較例に比べてポリオレフィン繊維（Ａ）の分散状態も良く、またその硬化物は、比較例に比べて曲げ強度が大きくなった。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の混和剤は、セメント硬化物の強度を向上することから、外壁材、屋根材（瓦）などのサイディング材や、トンネルの剥落防止や、補修に使用するコンクリート、吹付けコンクリートの添加剤として適用できる。

請求の範囲

[請求項1] 酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）および／またはその塩（Ｂ２）を水中に乳化してなるエマルション（Ｅ）であるポリオレフィン繊維補強セメントのための混和剤（Ｃ）。

[請求項2] 酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）が、５～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価を有し、１，０００～１００，０００の数平均分子量を有する請求項１に記載の混和剤（Ｃ）。

[請求項3] 酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）が、不飽和結合を有するオレフィン樹脂（ａ）を不飽和結合を有する有機酸（ｂ）または（ｂ）の酸無水物（ｋ）で変性してなるものである請求項１または２に記載の混和剤（Ｃ）。

[請求項4] 酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）が、不飽和結合を有するオレフィン樹脂（ａ）を不飽和結合を有する有機酸（ｂ）または（ｂ）の酸無水物（ｋ）および脂肪族不飽和炭化水素（ｈ）で変性してなるものである請求項３に記載の混和剤（Ｃ）。

[請求項5] 不飽和結合を有する有機酸（ｂ）が不飽和カルボン酸（ｂ１）である請求項３または４に記載の混和剤（Ｃ）。

[請求項6] 不飽和カルボン酸（ｂ１）が不飽和ジカルボン酸（ｂ１１）である請求項５に記載の混和剤（Ｃ）。

[請求項7] 不飽和結合を有するオレフィン樹脂（ａ）が、炭素数１０００個当たり０．１～２０個の不飽和結合を有する請求項３～６のいずれか１項に記載の混和剤（Ｃ）。

[請求項8] エマルション（Ｅ）が、酸変性オレフィン樹脂（Ｂ１）および／またはその塩（Ｂ２）と界面活性剤（Ｊ）とを含有してなる請求項１～７のいずれか１項に記載の混和剤（Ｃ）。

[請求項9] セメント（Ｆ）、骨材（Ｇ）、ポリオレフィン繊維（Ａ）、水および請求項１～８のいずれか１項に記載の混和剤（Ｃ）を含有してなるポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）。

[請求項10] ポリオレフィン繊維（Ａ）が水溶性繊維表面処理剤（Ｄ）で被覆されてなる請求項９に記載の組成物（Ｐ）。

[請求項11] 混和剤（Ｃ）の含有量が、セメント（Ｆ）、骨材（Ｇ）、ポリオレフィン繊維（Ａ）、水、および混和剤（Ｃ）の合計重量に基づいて０．０１～１０重量％である請求項９または１０に記載の組成物（Ｐ）。

[請求項12] セメント（Ｆ）、骨材（Ｇ）および水からなる群より選ばれる少なくとも１種（Ｒ）、または（Ｒ）とポリオレフィン繊維（Ａ）との混合物（Ｑ）と、混和剤（Ｃ）との混合物を製造する工程、を有する請求項９～１１のいずれか１項に記載のポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）の製造方法。

[請求項13] 請求項９～１１のいずれか１項に記載のポリオレフィン繊維補強セメント組成物（Ｐ）を硬化してなるセメント硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/056629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B24/26(2006.01)i, *C04B16/06*(2006.01)i, *C04B28/02*(2006.01)i, *D06M15/11*(2006.01)i, *D06M101/20*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B2/00-32/02, C08F8/46, D06M15/11, D06M101/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CiNii, WPI, JSTPlus(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-176308 A (Ube Industries, Ltd.), 09 July 1996 (09.07.1996), claims; paragraph [0024] (Family: none)	1-13
A	JP 2012-219123 A (Chuo Rika Kogyo Corp.), 12 November 2012 (12.11.2012), claims (Family: none)	1-13
A	JP 61-261367 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 19 November 1986 (19.11.1986), claims; page 2, upper left column, lines 5 to 13 (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 12 May, 2014 (12.05.14)	Date of mailing of the international search report 20 May, 2014 (20.05.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/056629

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-128599 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 May 2000 (09.05.2000), claims (Family: none)	1-13
A	JP 2005-239512 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 September 2005 (08.09.2005), claims (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５６６２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B24/26(2006.01)i, C04B16/06(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, D06M15/11(2006.01)i, D06M101/20(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B2/00-32/02, C08F8/46, D06M15/11, D06M101/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CiNii, WPI, JSTPlus(JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 08-176308 A（宇部興産株式会社）1996.07.09, 特許請求の範囲, 段落【0024】（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2012-219123 A（中央理化工業株式会社）2012.11.12, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-13

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１２．０５．２０１４	２０．０５．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　５２７５
末松　佳記
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 61-261367 A（大日本インキ化学工業株式会社）1986.11.19，特許請求の範囲，２ページ左上欄5-13行目（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2000-128599 A（三井化学株式会社）2000.05.09，特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-239512 A（三井化学株式会社）2005.09.08，特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-13