

(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  
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257863 A1

(51) 国際特許分類:  
C08H 7/00 (2011.01) C08G 8/04 (2006.01)  
C04B 24/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021736

(22) 国際出願日: 2024年6月14日(14.06.2024)

(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 2023-099642 2023年6月16日(16.06.2023) JP

(71) 出願人: 東邦化学工業株式会社  
(TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.) [JP/  
JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町6  
番4号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 畑口 健太 (HATAGUCHI, Kenta);  
〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖10 東邦  
化学工業株式会社内 Chiba (JP). 小林 智  
史(KOBAYASHI, Satoshi); 〒2990266 千葉県袖  
ヶ浦市北袖10 東邦化学工業株式会  
社内 Chiba (JP). 菅 彰(SUGA, Akira); 〒2990266  
千葉県袖ヶ浦市北袖10 東邦化学工  
業株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人はなぶさ特許商標  
事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK  
OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河  
台2丁目9番地 S R Dビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,  
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,  
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LIGNIN DERIVATIVE AND ADDITIVE FOR HYDRAULIC COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: リグニン誘導体及びそれを含有する水硬性組成物用添加剤

(57) Abstract: [Problem] To provide a lignin derivative that can be produced by industrially reasonable reaction conditions and can exhibit stable high fluidity by enhancing material uniformity in the initial stage of kneading of a hydraulic composition, and to provide an additive for a hydraulic composition containing the lignin derivative. [Solution] Provided is a lignin derivative which is a reaction product of a mixture containing a lignosulfonic acid-based compound, an aromatic compound, and an aldehyde compound, wherein the lignin derivative has a (poly)alkyleneoxy group with a phosphate-esterified terminal.

(57) 要約: 【課題】 工業的に合理的な反応条件で製造することができ、また水硬性組成物の練り混ぜ初期の材料均一性を高めることによって、安定して高い流動性を発現することができるリグニン誘導体及びそれを含有する水硬性組成物用添加剤を提供すること。【解決手段】 リグニンスルホン酸系化合物、芳香族化合物及びアルデヒド化合物を含む混合物の反応生成物であるリグニン誘導体であって、末端がリン酸エステル化された(ポリ)アルキレンオキシ基を有するリグニン誘導体。

WO 2024/257863 A1

## 明 細 書

発明の名称：

リグニン誘導体及びそれを含有する水硬性組成物用添加剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、リグニン誘導体及びそれを含有する水硬性組成物用添加剤に関する。

### 背景技術

[0002] リグニンは、樹木中に存在する天然高分子化合物であり、製紙工程で排出される亜硫酸パルプ廃液に含まれるリグニンスルホン酸塩は、古くからセメントや染料等の分散剤などとして用いられてきた。近年、再生可能な木材由来のバイオマス原料として注目されており、さらなる活用が検討されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、リグニンスルホン酸塩とポリアルキレンオキシド鎖を有する水溶性単量体との反応物からなるリグニン誘導体を含有する分散剤が開示されている。また、特許文献2には、リグニンスルホン酸系化合物と芳香族系水溶性化合物との反応物であるリグニン誘導体化合物を含有する分散剤が、特許文献3には、粘度や表面張力等の所定の条件を満たすリグニン誘導体を含有する分散剤が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-240224号公報

特許文献2：国際公開第2019/039609号パンフレット

特許文献3：特開2020-025935号公報

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、原料として入手可能なリグニンスルホン酸塩の種類やリグニン純分の割合によっては工業的に合理的な反応条件では反応が十分進行し

なかったり、あるいは反応を制御できずにゲル化するなど、従来のリグニン誘導体は分散剤として満足できる性能に至っているとは言い難い。

特に水硬性組成物用の分散剤としてリグニン誘導体を使用した場合、セメント、モルタルまたはコンクリートの練り混ぜ工程において、混練された材料の均一性が不足し、結果として水硬性組成物の流動性が所望の性能を満足しないという課題があった。昨今の省エネ、脱炭素といった時代背景からバイオマス原料の活用が検討される中、この練り混ぜ工程における均一性の不足は、水硬性組成物の生産性低下に繋がりうる大きな課題であり、従来よりもより高いレベルにて混練材料の均一性が求められており、改善の余地があった。

[0006] 本発明は上記現状に鑑みてなされたものであり、工業的に合理的な反応条件で製造することができ、また水硬性組成物の練り混ぜ初期の材料均一性を高めることによって、安定して高い流動性を発現することができる、リグニン誘導体及びそれを含有する水硬性組成物用添加剤を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は鋭意検討した結果、末端がリン酸エステル化された（ポリ）アルキレンオキシ基を有する所定のリグニン誘導体が、水硬性組成物の練り混ぜ初期の材料均一性を高めること、それにより該水硬性組成物に対して安定して高い流動性を発現させることができることを見出し、本発明を完成させた。

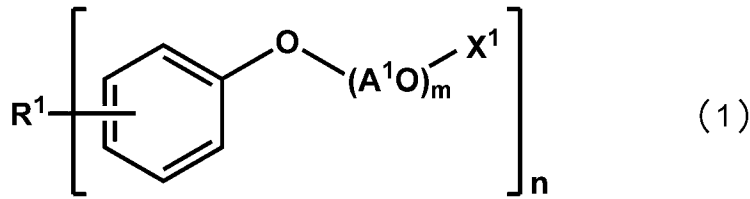
[0008] すなわち本発明は、以下の〔1〕～〔6〕を対象とする。

〔1〕リグニンスルホン酸系化合物、芳香族化合物（前記リグニンスルホン酸系化合物を除く）及びアルデヒド化合物を含む混合物の反応生成物であるリグニン誘導体であって、末端がリン酸エステル化された（ポリ）アルキレンオキシ基を有するリグニン誘導体。

〔2〕前記芳香族化合物が、下記式（1）で表される化合物Aを含む、〔1〕

]に記載のリグニン誘導体。

[化1]



(式中、 $n$ は1又は2を表し、

$n$ が1を表す場合、

$\text{R}^1$ は水素原子又は炭素原子数1乃至24の炭化水素基を表し、

$\text{A}^1\text{O}$ は、炭素原子数2乃至4のアルキレンオキシ基を表し、

$m$ は $\text{A}^1\text{O}$ の平均付加モル数であって1乃至300の数を表し、

$\text{X}^1$ はリン酸エステル基を表し、

$n$ が2を表す場合、

$\text{R}^1$ は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、又は $-\text{SO}_2-$ を表し、

$\text{A}^1\text{O}$ は、炭素原子数2乃至4のアルキレンオキシ基を表し、

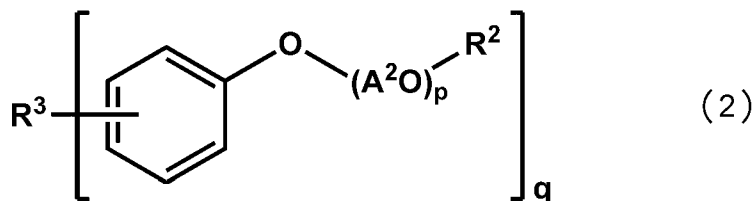
$m$ は $\text{A}^1\text{O}$ の平均付加モル数であって1乃至300の数を表し、

$\text{X}^1$ はリン酸エステル基を表す。)

[3] 前記芳香族化合物の全質量に対する前記化合物Aの含有割合が3質量%以上である、[2]に記載のリグニン誘導体。

[4] 前記芳香族化合物が、式(2)で表される化合物Bをさらに含む、[2]に記載のリグニン誘導体。

[化2]



(式中、 $q$ は1又は2を表し、

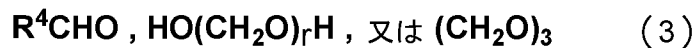
$q$ が1を表す場合、

$\text{R}^3$ は、水素原子又は炭素原子数1乃至24の炭化水素基を表し、

A<sup>2</sup>Oは、炭素原子数2乃至4のアルキレンオキシ基を表し、  
 pはA<sup>2</sup>Oの平均付加モル数であって1乃至300の数を表し、  
 R<sup>2</sup>は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数2乃至24のアシル基を表し、  
 qが2を表す場合、  
 R<sup>3</sup>は、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、又は-SO<sub>2</sub>-を表し、  
 A<sup>2</sup>Oは、炭素原子数2乃至4のアルキレンオキシ基を表し、  
 pはA<sup>2</sup>Oの平均付加モル数であって1乃至300の数を表し、  
 R<sup>2</sup>は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数2乃至24のアシル基を表す。)

[5] 前記アルデヒド化合物が式(3)で表される化合物Cである、[1]に記載のリグニン誘導体。

[化3]



(式中、R<sup>4</sup>は水素原子、カルボキシル基、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至10のアルケニル基、フェニル基、ナフチル基又はヘテロ環式基を表し、  
 rは1乃至100の数を表す。)

[6] 前記リグニン誘導体が、前記リグニンスルホン酸系化合物及び前記芳香族化合物を質量比にて、リグニンスルホン酸系化合物：芳香族化合物＝20：80～35：65にて含む混合物の反応生成物である、[1]に記載のリグニン誘導体。

[7] [1]～[6]のいずれか1項に記載のリグニン誘導体を含有する、水硬性組成物用添加剤。

## 発明の効果

[0009] 本発明のリグニン誘導体は、工業的に合理的な反応条件で製造することができ、またこれを水硬性組成物用の添加剤として添加したとき、練り混ぜ初

期の材料均一性を高めることによって、該水硬性組成物において安定して高い流動性を発現させることができる。

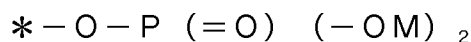
### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明のリグニン誘導体及びそれを含む水硬性組成物用添加剤について詳述する。

[0011] <リグニン誘導体>

本発明が対象とするリグニン誘導体は、リグニンスルホン酸系化合物、芳香族化合物、及び、アルデヒド化合物を含む混合物の反応生成物であって、末端がリン酸エステル化された（ポリ）アルキレンオキシ基を有するリグニン誘導体である。

「末端がリン酸エステル化された（ポリ）アルキレンオキシ基」とは、（ポリ）アルキレンオキシ基の一方の末端にリン酸エステル基が導入された構造を指す。リン酸エステル基を構成するリン酸エステルとしては、リン酸モノエステル及びその塩、リン酸ジエステル及びその塩、リン酸トリエステル並びにそれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、高い流動性を水硬性組成物に付与できる観点から、下記式で表されるリン酸モノエステル及びその塩から構成されるリン酸エステル基を含むことが好ましい。



（Mは、水素原子；ナトリウム又はカリウム等のアルカリ金属原子；カルシウム又はマグネシウム等のアルカリ土類金属原子；アンモニウム基；アルキルアンモニウム基又はアルカノールアンモニウム基等の有機アンモニウム基を表す。\*は他の基（構造）との結合手を表す。）

[0012] （ポリ）アルキレンオキシ基は、アルキレンオキサイド由来の繰り返しユニット（アルキレンオキシ単位）から構成され、該アルキレンオキシ単位における炭素原子数は特に限定されないが、通常は2～18、好ましくは2～4であり、より好ましくは2～3である。前記アルキレンオキサイド（アルキレンオキシ単位）としては例えば、エチレンオキサイド（エチレンオキシ単位）、プロピレンオキサイド（プロピレンオキシ単位）、ブチレンオキサ

イド（ブチレンオキシ単位）が挙げられ、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが好ましい。これらアルキレンオキサイドは単独で又は二種以上を混合して使用でき、二種以上のアルキレンオキサイドを使用して（ポリ）アルキレンオキシ基を構成した場合、それらアルキレンオキサイドの付加形態はランダム付加、ブロック付加のいずれであってもよい。アルキレンオキサイド単位の平均付加モル数は、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましい。上限は、300以下が好ましく、200以下がより好ましく、150以下が更に好ましい。

末端がリン酸エステル化された（ポリ）アルキレンオキシ基において、リン酸エステル化されていない方の（ポリ）アルキレンオキシ基の末端は、リグニン誘導体のうち、リグニンスルホン酸系化合物に由来する構成単位と直接または連結基を介して結合していてもよいし、芳香族化合物に由来する構成単位に同様に結合していてもよいし、両者と結合していてもよいが、芳香族化合物に由来する構成単位に結合していることが好ましい。

[0013] <リグニンスルホン酸系化合物>

本発明において、リグニンスルホン酸系化合物とは、リグニンのヒドロキシフェニルプロパン構造の側鎖 $\alpha$ 位の炭素が開裂してスルホ基が導入された骨格を有する化合物を指す。

また、前記化合物を加水分解、アルコキシル化、脱スルホン化、アルキル化など化学的に変性修飾したものであってもよい。

[0014] リグニンスルホン酸系化合物は、塩の形態を取りうる。塩としては例えば、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩ならびに有機アンモニウム塩が挙げられ、このうち、カルシウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩などが好ましい。

[0015] リグニンスルホン酸系化合物の製造方法及び由来は特に限定されず、天然物及び合成品のいずれでもよい。リグニンスルホン酸系化合物は、酸性条件下で木材を蒸解して得られる亜硫酸パルプの廃液の主成分の一つである。このため、亜硫酸パルプ廃液由来のリグニンスルホン酸系化合物を用いてもよ

い。また、リグニンスルホン酸系化合物として市販品を用いることもできる。市販品としては、東京化成工業（株）製のリグニンスルホン酸ナトリウムその他、バニレックス（登録商標）HW、同N等（日本製紙（株）製）、サンエクス（登録商標）M、同P321、同P252、同SCL、同SCP等（日本製紙（株）製）、パールレックス（登録商標）NP、同DP等（日本製紙（株）製）、サンフロー（登録商標）RH（日本製紙（株）製）、Greensperse S9（ボレガード社製）などが例示される。

[0016] <芳香族化合物>

本発明において芳香族化合物とは、芳香族骨格を少なくとも1つ有する化合物であり、リグニンスルホン酸系化合物と縮合反応して共重合体を生成する、前記リグニンスルホン酸系化合物以外の化合物をいう。

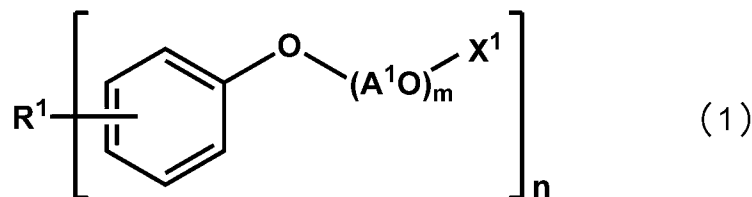
芳香族化合物としては、末端がリン酸エステル化された（ポリ）アルキレンオキシ基を有するフェノール系化合物（後述の式（1）で表される化合物A）や、フェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物又はその誘導体（式（2）で表される化合物B）の他、フェノール類、フェノール性ヒドロキシ基を有しない非フェノール性芳香族化合物が挙げられる。

[0017] <式（1）で表される化合物A（芳香族化合物A）>

化合物Aは、フェノールやビスフェノールA等のフェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物のリン酸エステル誘導体であって、下記式（1）で表される構造を有する。

本発明の芳香族化合物は、少なくとも式（1）で表される化合物Aを含むことが好ましい。

[化4]



上記式中、nは1又は2を表し、R<sup>1</sup>は、nが1を表す場合には水素原子又

は炭素原子数 1 乃至 24 の炭化水素基を表し、 $n$  が 2 を表す場合には、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、又は $-SO_2-$ を表す。

$A^{10}$ は、炭素原子数 2 乃至 4 のアルキレンオキシ基を表し、 $m$ は $A^{10}$ の平均付加モル数であって 1 乃至 300 の数を表し、 $X^1$ はリン酸エステル基を表す。

[0018] 上記化合物 A は、フェノール又やビスフェノール A 等のフェノール系化合物はその置換体に対して炭素原子数 2 乃至 4 のアルキレンオキサイドが付加した化合物のリン酸エステル誘導体である。

上記炭素原子数 2 乃至 4 のアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイドが挙げられ、これらアルキレンオキサイドは単独付加又は混合付加することができ、二種以上のアルキレンオキサイドを用いる場合にはブロック付加、ランダム付加何れの形態であってもよい。

[0019] すなわち上記 $A^{10}$ における炭素原子数 2 乃至 4 のアルキレンオキシ基としては、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基及びブチレンオキシ基が挙げられる。 $A^{10}$ は、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基又はブチレンオキシ基のみから構成されていてもよいし、これら二種以上の基を含んでもよい。二種以上の基を含む場合、それらの付加形態はランダム付加、ブロック付加のいずれであってもよい。

また $m$ は $A^{10}$ の平均付加モル数であって、1 乃至 300、好ましくは 2 乃至 200、さらに好ましくは 3 乃至 150 の数を表す。

[0020]  $n$  が 1 である場合の上記 $R^1$ における炭素原子数 1 乃至 24 の炭化水素基としては、炭素原子数 1 乃至 24 のアルキル基、炭素原子数 2 乃至 24 のアルケニル基、炭素原子数 4 乃至 24 の不飽和結合を 2 個以上有する不飽和脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 乃至 20 のアリール基、炭素原子数 7 乃至 24 のアラルキル基等が挙げられる。

炭素原子数 1 乃至 24 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル

基、ノニル基、デシル基、ドデシル基（ラウリル基）、テトラデシル基（ミリスチル基）、ヘキサデシル基（パルミチル基）、オクタデシル基（ステアリル基）、イコシル基、ドコシル基（ベヘニル基）、テトラコシル基等が挙げられ、これらは分岐構造（例えばイソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基等）及び／又は環状構造（例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基等）を有していてもよい。

炭素原子数2乃至24のアルケニル基としては、上記アルキル基として挙げた炭素原子数2乃至24のアルキル基において、炭素-炭素二重結合を一個有する基が挙げられる。具体的には、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ドデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、エイコセニル基、ドコセニル基、テトラコセニル基等が挙げられ、これらは分岐構造及び／又は環状構造を有していてもよい。

また、炭素原子数4乃至24の不飽和結合を2個以上有する不飽和脂肪族炭化水素基としては、デカジエニル基、ウンデカジエニル基、ドデカジエニル基、トリデカジエニル基、テトラデカジエニル基、ペンタデカジエニル基、ヘキサデカジエニル基、ヘプタデカジエニル基、オクタデカジエニル基、ノナデカジエニル基、イコサジエニル基、ヘンイコサジエニル基、ドコサジエニル基、トリコサジエニル基、テトラコサジエニル基、デカトリエニル基、ウンデカトリエニル基、ドデカトリエニル基、トリデカトリエニル基、テトラデカトリエニル基、ペンタデカトリエニル基、ヘキサデカトリエニル基、ヘプタデカトリエニル基、オクタデカトリエニル基、ノナデカトリエニル基、イコサトリエニル基、ヘンイコサトリエニル基、ドコサトリエニル基、トリコサトリエニル基、テトラコサトリエニル基等が挙げられる。

また、炭素原子数6乃至20のアリール基としては、一例としてフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられるが、これ

らに限定されない。

アラルキル基は、アリール基が置換したアルキル基であり、このようなアリール基及びアルキル基の具体例としては、上述したものと同一ものが挙げられる。炭素原子数7乃至24のアラルキル基の具体例としては、フェニルメチル基（ベンジル基）、 $\alpha$ -メチルベンジル基、2-フェニルエチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基（クミル基）、3-フェニルプロピル基、2-フェニル-2-プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0021] またnが2である場合、上記R<sup>1</sup>は-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、又は-SO<sub>2</sub>-を表す。

なお、nが1である場合及びnが2である場合ともに、式(1)におけるR<sup>1</sup>の結合位置は特に限定されないが、芳香環に結合する酸素原子に対してパラ位に結合していることが、本発明の効果を発揮しやすい点で好ましい。

たとえば、nが1である場合、R<sup>1</sup>は水素原子、tert-ブチル基であることが好ましく、またnが2である場合、R<sup>1</sup>は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-であることが好ましい。

[0022] また化合物Aは、リン酸モノエステル及び／又はその塩、リン酸ジエステル及び／又はその塩、若しくはリン酸トリエステル、又はそれらの混合物である。

上記リン酸エステル塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；カルシウム又はマグネシウム等の第2族金属塩；アンモニウム塩；アルキルアンモニウム又はアルカノールアンモニウム等の有機アンモニウム塩等が挙げられる。

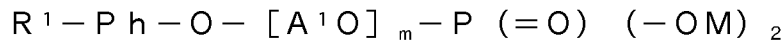
上記化合物Aは、(ポリ)オキシアルキレンアルキルフェノールにリン酸化剤を用い、公知の方法で合成したものをを用いてもよい。リン酸化剤としては、無水リン酸、リン酸、ポリリン酸、オキシ塩化リンなどが挙げられる。

[0023] 上記式(1)で表される化合物Aとして、例えばnが1の場合の化合物Aとしては以下の式で表される化合物を挙げることができる。

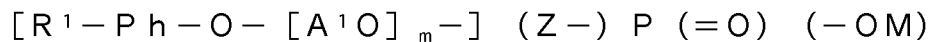
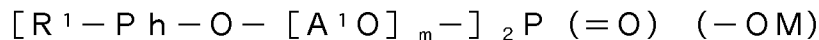
なお式中、 $R^1$ 、 $A^1O$ 、 $n$ は上記式(1)において定義されたものと同じものを表し、 $Ph$ はフェニレン基を表す。また $M$ は、水素原子；ナトリウム又はカリウム等のアルカリ金属原子；カルシウム又はマグネシウム等のアルカリ土類金属原子；アンモニウム基；アルキルアンモニウム基又はアルカノールアンモニウム基等の有機アンモニウム基を表す。

また $Z$ は、式： $R''-O-(A^1O)_w-$ で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル残基(式中、 $R''$ は炭素原子数1乃至24のアルキル基を表し、 $A^1O$ は炭素原子数2乃至3のアルキレンオキシ基を表し、すなわちエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基を表し、 $w$ はアルキレンオキシ基 $A^1O$ の平均付加モル数であって1乃至300を表す。)を表し、 $Z$ が複数存在する場合、互いに同じ基であっても異なる基であってもよい。

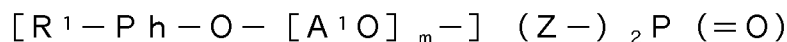
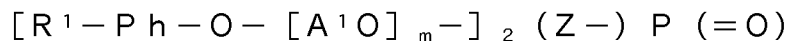
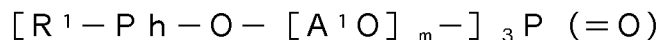
・リン酸モノエステル及びその塩



・リン酸ジエステル及びその塩



・リン酸トリエステル



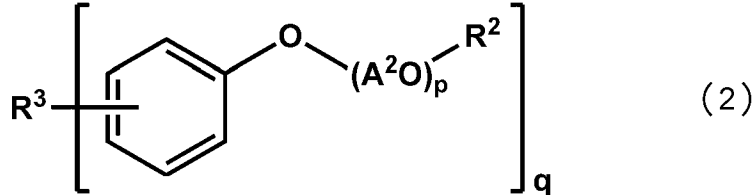
[0024] 上記式(1)で表される化合物Aは、1種を単独で、また2種以上を組み合わせて使用できる。

なお化合物Aの芳香族化合物の全質量に対する含有割合は、安定して高い流動性を得る観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上であり、芳香族化合物が化合物Aのみ(100質量%)から構成されていてもよい。なお、化合物Aの芳香族化合物における含有割合を10質量%以上とすると混練材料の均一性が向上することが期待できる。

[0025] <式(2)で表される化合物B(芳香族化合物B)>

芳香族化合物として、上記式(1)で表される化合物Aに加え、下記式(2)で表される構造を有する化合物Bをさらに含んでもよい。

[化5]



上記式中、 $q$ は1又は2を表し、 $\text{R}^3$ は、 $q$ が1を表す場合には水素原子、又は炭素原子数1乃至24の炭化水素基を表し、 $q$ が2を表す場合には、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、又は $-\text{SO}_2-$ を表す。

$\text{A}^2\text{O}$ は、炭素原子数2乃至4のアルキレンオキシ基を表し、 $p$ は $\text{A}^2\text{O}$ の平均付加モル数であって1乃至300の数を表し、 $\text{R}^2$ は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数2乃至24のアシル基を表す。

[0026] 上記化合物Bは、フェノールやビスフェノールA等のフェノール系化合物又はその置換体に対して炭素原子数2乃至4のアルキレンオキサイドが付加した化合物であり、また該アルキレンオキサイド付加物の誘導体(アルキルエステル又は脂肪酸エステル)も化合物Bに包含される。

上記炭素原子数2乃至4のアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイドが挙げられ、これらアルキレンオキサイドは単独付加又は混合付加することができ、二種以上のアルキレンオキサイドを用いる場合にはブロック付加、ランダム付加何れの形態であってもよい。

[0027] すなわち上記 $\text{A}^2\text{O}$ における炭素原子数2乃至4のアルキレンオキシ基としては、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基及びブチレンオキシ基が挙げられる。 $\text{A}^2\text{O}$ は、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基又はブチレンオキシ基のみから構成されていてもよいし、これら二種以上の基を含んでもよい。二種以上の基を含む場合、それらの付加形態はランダム付加、ブロッ

ク付加のいずれであってもよい。

[0028] また  $p$  はアルキレンオキシ基の平均付加モル数であって、1乃至300、好ましくは10乃至200、さらに好ましくは20乃至150の数を表し、 $A^2O$ の付加モル数を大きくすることにより、減水性の向上が期待できる。

[0029] 上記  $R^2$  における炭素原子数1乃至10のアルキル基としては、分岐構造及び／又は環状構造を有していてもよく、具体的には上記  $R^1$  における炭素原子数1乃至24のアルキル基の具体例として挙げた基のうち、炭素原子数1乃至10のアルキル基を挙げることができる。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、シクロプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -デシル基、1-アダマンチル基等が挙げられる。

また炭素原子数2乃至24のアシル基としては、飽和又は不飽和のアシル基 ( $R'$  (CO) -基、 $R'$  は炭素原子数1乃至23の炭化水素基) が挙げられる。例えば炭素原子数2乃至24の、飽和のアシル基としては、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸 (カプロン酸)、ヘプタン酸、オクタン酸 (カプリル酸)、ノナン酸、デカン酸 (カプリン酸)、ドデカン酸 (ラウリン酸)、テトラデカン酸 (ミリスチン酸)、ペンタデカン酸 (ペンタデシル酸)、ヘキサデカン酸 (パルミチン酸)、ヘプタデカン酸 (マルガリン酸)、オクタデカン酸 (ステアリン酸)、ノナデカン酸、エイコサン酸 (アラキジン酸)、ドコサン酸 (ベヘン酸) 及びテトラコサン酸 (リグノセリン酸) 等のカルボン酸及び脂肪酸由来のアシル基が、モノ不飽和のアシル基としては、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、エイコセン酸、エルカ酸、ネルボン酸等のモノ不飽和脂肪酸由来のアシル基が、ジ不飽和のアシル基としては、リノール酸、エイコサジエン酸、ドコサジエン酸等のジ不飽和脂肪酸由来のアシル基が、そして、トリ不飽和のアシル基としては、リノレン酸、ピノレン酸、エレオステアリン酸、ミード酸、ジホモ- $\gamma$ -リノレン酸、エイ

コサトリエン酸等のトリ不飽和脂肪酸由来のアシル基が挙げられる。

[0030]  $q$  が 1 である場合の上記  $R^3$  における炭素原子数 1 乃至 24 の炭化水素基の具体例としては、 $R^1$  と同じものが挙げられる。

$q$  が 2 である場合、上記  $R^3$  は  $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、又は  $-SO_2-$  を表す。

なお、 $q$  が 1 である場合及び  $q$  が 2 である場合ともに、式 (2) における  $R^3$  の結合位置は特に限定されないが、芳香環に結合する酸素原子に対してパラ位に結合していることが、本発明の効果を発揮しやすい点で好ましい。

たとえば、 $q$  が 1 である場合、 $R^3$  は水素原子、*tert*-ブチル基であることが好ましく、また  $q$  が 2 である場合、 $R^3$  は  $-C(CH_3)_2-$  であることが好ましい。

[0031] 上記式 (2) で表される化合物 B は、1 種を単独で、また 2 種以上を組み合わせ使用できる。

化合物 B の芳香族化合物における含有割合は特に限定されないが、前記化合物 A を除いた残部とすることができる。

[0032] <その他の芳香族化合物>

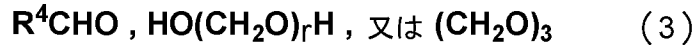
本発明のリグニン誘導体において、上記芳香族化合物は、上記化合物 A 及び化合物 B に加え、本発明の効果を損なわない範囲において、これら化合物と反応可能なその他の芳香族化合物を含んでいてもよい。

その他の芳香族化合物としては、フェノール、ビスフェノール A、イソフタル酸、オキシナフトエ酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、アニリンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ヒドロキシエチルフェノール等を挙げることができる。

[0033] <アルデヒド化合物>

アルデヒド化合物としては、下記式 (3) で表される構造を有する化合物 C を好ましく用いることができる。

[化6]



式中、 $R^4$ は水素原子、カルボキシル基、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至10のアルケニル基、フェニル基、ナフチル基又はヘテロ環式基を表し、 $r$ は1乃至100の数を表す。

なおこれらアルキル基、アルケニル基、フェニル基、ナフチル基及びヘテロ環式基は、炭素原子数1乃至10のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；スルホ基、スルホン酸塩基等のスルホン酸官能基；アセチル基等のアシル基；ヒドロキシ基；アミノ基；カルボキシル基等の任意の置換基で置換されていてもよい。

上記 $R^4$ における炭素原子数1乃至10のアルキル基、及び炭素原子数2乃至10のアルケニル基は、分岐構造、環状構造を有していてもよく、その具体例としては、上記化合物A（式（1））中の $R^1$ における炭素原子数1乃至24のアルキル基及び炭素原子数2乃至24のアルケニル基の具体例として挙げた基のうち、炭素原子数1乃至10のアルキル基、及び炭素原子数2乃至10のアルケニル基を挙げるができる。

さらに、ヘテロ環式基としては、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ペリジル基、モルホリノ基等が挙げられる。

また $r$ は、好ましくは2乃至100の数を表す。

[0034] 化合物C（アルデヒド類）は、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサソ、グリオキシル酸、アセトアルデヒド、トリクロロアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプタナール、オクチルアルデヒド、ノニルアルデヒド、イソノニルアルデヒド、デシルアルデヒド、ドデカナール、アクロレイン、クロトンアルデヒド、ペンテナール、ヘキセナール、ヘプテナール、オクテナール、シンナムアルデヒド、ベンズアルデヒド、ベンズアルデヒドスルホン酸、ベンズアルデヒドジスルホン酸、アニスアルデヒド、サリチルアルデヒド、ベンジルアルデヒド [  $(C_6H_5)_2$

C(OH)-CHO]、ナフトアルデヒド、フルフラール等が挙げられるが、中でも、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド又はそれらの二種以上の任意の混合物からなる群より選択され得る。

化合物Cは純粋な結晶若しくは粉状物質、又はそれらの水和物としての使用も可能であり、また、ホルマリン等の水溶液の形態でも使用され得、この場合、成分の計量又は混合を簡素化させることができる。

[0035] 上記式(3)で表される化合物Cは、1種を単独で、また2種以上を組み合わせて使用できる。

[0036] <各化合物の反応比率>

本発明において、リグニンスルホン酸系化合物と芳香族化合物の反応比率は特に限定されないが、リグニンスルホン酸系化合物及び芳香族化合物を質量比にて、好ましくは、リグニンスルホン酸系化合物/芳香族化合物=1/99~99/1であり、高いバイオマス度と水硬性組成物の流動性を両立させる観点から、より好ましくは、10/90~90/10、さらに好ましくは、20/80~75/25、特に好ましくは、20/80~55/45である。さらに、例えばリグニンスルホン酸系化合物/芳香族化合物=20/80~40/60(質量比)とすると、より安定して高い流動性を得ることが期待でき、特に同20/80~35/65とすると、より一層安定して高い流動性を得ることが期待できる。

なお、リグニンスルホン酸系化合物、芳香族化合物、アルデヒド化合物を含む混合物の反応生成物において、前記化合物の未反応成分などを含む場合であっても、リグニンスルホン酸系化合物由来の構成単位及び未反応のリグニンスルホン酸系化合物成分の合計量と、芳香族化合物由来の構成単位及び未反応の芳香族化合物成分の合計量の質量比率(反応比率)は、それらの仕込み比率と同じとなる。

また、リグニンスルホン酸系化合物と芳香族化合物の合計量に対するアルデヒド化合物の反応量は特に限定されないが、好ましくは、前記合計量とアルデヒド化合物を質量比にて、好ましくは、99/1~80/20、より好

ましくは98/2~85/15、例えば98/2~90/10である。

[0037] <リグニン誘導体及びその製造方法>

本発明のリグニン誘導体は、上記リグニンスルホン酸系化合物と芳香族化合物とアルデヒド化合物を含む混合物の反応生成物であって、これら混合物を重縮合させて得られる共重合体を含みてなる。

前記重縮合に用いる上記リグニンスルホン酸系化合物、芳香族化合物、アルデヒド化合物を含む混合物において、各化合物の割合（仕込み比率）は特に限定されない。

例えば、該混合物中のリグニンスルホン酸系化合物と芳香族化合物の割合を、質量比にて、リグニンスルホン酸系化合物：芳香族化合物=1：99~99：1とすることができ、高いバイオマス度と水硬性組成物の流動性を両立させる観点から、より好ましくは、同10：90~90：10、さらに好ましくは、同20：80~75：25、例えば同20：80~55：45、さらに同20：80~40：60とすることができ、特に安定して高い流動性を得られる観点から20：80~35：65とすることができる。

また、該混合物中のリグニンスルホン酸系化合物と芳香族化合物の合計量と、アルデヒド化合物の割合についても特に限定されないが、例えば質量比にて、前記合計量：アルデヒド化合物=99：1~80：20、より好ましくは同98：2~85：15、例えば98：2~90：10とすることができる。

上記共重合体を得るにあたり、重合方法は特に限定されない。

また重縮合に際し、上記リグニンスルホン酸系化合物、芳香族化合物及びアルデヒド化合物の添加順序や添加方法についても特に限定されず、例えば、重縮合反応前にこれらの原料化合物の全量を一括添加する、重縮合反応前に原料化合物のうち一部を添加し、その後残りを滴下により分割添加する、或いは、重縮合反応前に原料化合物のうち一部を添加し、一定の反応時間経過後に残りを追加添加する、など何れであってよい。例えば、重縮合前反応前に芳香族化合物とアルデヒド化合物を混合し、この混合物に対してリグニ

ンスルホン酸系化合物を滴下により分割添加することで、得られる共重合体の分子量制御が容易となることが期待できる。

[0038] リグニン誘導体は、例えばリグニンスルホン酸系化合物、芳香族化合物及びアルデヒド化合物を脱水触媒の存在下にて、無溶媒下或いは溶媒下で、反応温度：80℃～150℃、常圧～加圧下、例えば0.001～1MPaにて重縮合させることにより得られる。

上記脱水触媒としては、塩酸、過塩素酸、硝酸、ギ酸、メタンスルホン酸、オクチルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、フェノールスルホン酸、酢酸、硫酸、硫酸ジエチル、硫酸ジメチル、リン酸、シュウ酸、ホウ酸、安息香酸、フタル酸、サリチル酸、ピルビン酸、マレイン酸、マロン酸、ニトロ安息香酸、ニトロサリチル酸、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロ酢酸、チオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、活性白土等が挙げられ、これら脱水触媒は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

また溶媒下で重縮合反応を実施する場合、該溶媒としては水、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）等のグリコールエーテル系化合物、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、メチルシクロヘキサン等の環式脂肪族化合物等を用いることができ、更に上記脱水触媒（酸触媒）として適用可能なもの、例えば酢酸を溶媒として用いることも可能である。溶媒下で重縮合反応を実施する場合、反応系における重縮合反応に供する成分（リグニンスルホン酸系化合物、芳香族化合物及びアルデヒド化合物）の濃度は適宜選択することができるが、この濃度が高すぎるとゲル化が生じやすく、低すぎると反応が速やかに進まない虞がある。例えば、重縮合反応に供する成分を30～70%程度とすることができる。

反応温度は、たとえば95℃～130℃の温度下で実施され得、また3～25時間程度反応させることにより重縮合反応を完結させることができる。

重縮合反応は酸性条件にて実施することが好ましく、好ましくは反応系の

pHを4以下とすることが望ましい。

また、リグニン誘導体の製造時（重縮合反応時）に、消泡剤を使用してもよい。これにより、反応中の発泡を抑制することができ、均一な反応系を構築できる。

[0039] 重縮合反応の完結後、反応系中の未反応アルデヒド成分（化合物C）の含有量を低減させるため、従来公知種々の方法を採用することができる。例えば、反応系のpHをアルカリ性とし、60～140℃に加熱処理を行う方法、反応系を減圧（-0.1～-0.001MPa）としアルデヒド成分を揮発除去する方法、更には少量の亜硫酸水素ナトリウム、過酸化水素、エチレン尿素および／またはポリエチレンイミンを添加する方法などが挙げられる。

反応に用いた前記脱水触媒は、反応完結後に中和し、塩の形態としてろ過により除去することもできるが、触媒を除去しない態様であっても、後述する本発明の水硬性組成物用添加剤としての性能が損なわれるものではない。触媒除去の方法は、上記ろ過以外にも、相分離、透析、限外ろ過、イオン交換体の使用などが挙げられる。

なお、反応物を中和および水等により希釈することで、後述する水硬性組成物用添加剤としての使用における計量等の作業性が向上する。この際、中和に用いる塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類水酸化物、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン類が挙げられ、このうちの1種または2種以上の併用などが採用される。例えば、中和に供する塩基性化合物として、水酸化ナトリウムと水酸化カルシウムを併用することができる。

[0040] 最終的に得られる上記共重合体は、重量平均分子量Mw（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（以下「GPC法」と呼ぶ）、ポリエチレングリコール換算）で4,000～150,000の範囲が適当であり、より好ましくは、重量平均分子量が8,000～120,000の範囲、特に12

、000～100,000の範囲であることが、優れた分散性能を発現する観点から望ましい。

なお、本発明における「リグニン誘導体」とは、リグニンスルホン酸系化合物、芳香族化合物及びアルデヒド化合物を含む単量体混合物を重縮合させて得られる共重合体のみからなるものでもよいが、一般に、各々の重合工程、アルキレンオキサイド付加工程等で発生した未反応成分、副反応物も含めた成分も包含されている。

[0041] <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前記リグニン誘導体を含有するものであり、また各種用途に応じて、公知公用の水硬性組成物用の添加剤を適宜採用して組み合わせ、いわゆる混和剤の形態にて用いることもできる。具体的には、従来公知のセメント分散剤、高性能AE減水剤、高性能減水剤、AE減水剤、減水剤、空気連行剤（AE剤）、起泡剤、消泡剤、凝結遅延剤、凝結促進剤、分離低減剤、増粘剤、収縮低減剤、養生剤、撥水剤等からなる群から選択される少なくとも一種の他の添加剤を配合することができる。

なお、本発明において水硬性組成物とは、水和反応により硬化する性質を有する粉体（水硬性粉体）、例えばセメント、石膏、フライアッシュ、高炉スラグ等を含有する組成物を指す。なお水硬性粉体がセメントである場合、水硬性組成物をセメント組成物ともいう。

[0042] 一般にセメント分散剤は、コンクリートの製造条件及び性能要求等に応じて、適宜組み合わせられ使用される。本発明の水硬性組成物用添加剤の場合も同様であり、セメント分散剤として単独、あるいは主剤として使用されるものであるが、スランプロスの大きいセメント分散剤の改質助剤として、或いは、初期減水性が高いセメント分散剤として併用して使用され得るものである。

例えば公知のセメント分散剤としては、特公昭59-18338号公報、特許第2628486号公報、特許第2774445号公報等に記載のポリカルボン酸系共重合体の塩があり、またナフタレンスルホン酸ホルマリン縮

合物の塩、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩、リグニンスルホン酸塩、グルコン酸ソーダ、糖アルコールも挙げられる。本発明の重縮合物と公知のセメント分散剤との配合割合は、例えば1：99～99：1質量%である。

[0043] 空気連行剤を具体的に例示すると、アニオン系空気連行剤、ノニオン系空気連行剤、及び両性系空気連行剤が挙げられる。

凝結遅延剤を例示すると、無機質系凝結遅延剤、有機質系凝結遅延剤が挙げられる。より具体的には、グルコン酸、グルコヘプトン酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、アラボン酸等のオキシカルボン酸及びその塩；ショ糖等の糖類；酸化亜鉛、塩化亜鉛、ケイフッ化物、ケイフッ化塩等の無機系化合物を挙げることができる。

促進剤としては、無機系促進剤、有機系促進剤が挙げられる。

増粘剤・分離低減剤を例示すると、セルロース系水溶性高分子、ポリアクリルアミド系水溶性高分子、デュータンガム、ウェランガム、キサントガム等のバイオポリマー系増粘剤、ポリエチレングリコール、ポリアルキレンオキサイド等の非イオン系増粘剤などが挙げられる。

消泡剤を例示すると非イオン系消泡剤類、シリコーン系消泡剤類、高級アルコール類、これらを主成分とした混合物などが挙げられる。

[0044] 本発明の水硬性組成物用添加剤が、例えばセメント組成物に適用される場合、該セメント組成物を構成する成分は、従来慣用のコンクリート用成分であり、セメント（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、超早強ポルトランドセメント、低熱・中庸熱ポルトランドセメント又は高炉セメント等）、骨材（すなわち細骨材及び粗骨材）、混和材（例えばシリカフェーム、炭酸カルシウム粉末、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ等）、膨張材及び水を挙げることができる。

[0045] また、本発明の水硬性組成物用添加剤は、混和材としてフライアッシュや高炉スラグ微粉末を含む、水硬性組成物（セメント組成物）にも好適に使用することができる。

フライアッシュは、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を主成分とし、JIS A 6201において、粒度やフロー値に基づきⅠ～Ⅴ種 (JIS A 6201) に規格が規定されている。なおフライアッシュの含まれる未燃炭素量と空気連行剤の使用量は関連があるとされ、未燃炭素量の増加が空気連行剤の使用量の増加をもたらす傾向にあるとされている。該未燃炭素量は、一般に、フライアッシュのメチレンブルー吸着量と相関があるとされている。

高炉スラグ微粉末は、高炉で鉄を精製する際の副産物で、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ )、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を主成分とし、JIS A 6206に規格が規定されている。

[0046] また、本発明の水硬性組成物用添加剤以外の混和剤で調合時に別に添加できる混和剤としては、前記の公知公用の空気連行剤、凝結遅延剤、促進剤、分離低減剤、増粘剤、消泡剤、収縮低減剤等があり、これらも適宜配合し得る。それら各成分の配合割合は選択された成分の種類や使用目的に応じて適宜決定され得る。

[0047] 本発明の水硬性組成物用添加剤は、上述のコンクリートの材料を含めた配合条件によりその添加量が変わるが、セメント質量に対して、又はフライアッシュ等のポゾラン質微粉末を併用する場合にはセメントとフライアッシュ等粉体の合計質量に対して、固形分換算で通常0.05～5.0質量%程度 (前記リグニン誘導体自体の量として) 添加される。添加量は所望の初期フロー値に応じて適宜調節されるが、添加量が多過ぎると凝結遅延を起こし、場合によっては硬化不良を引き起こし得るため注意を要する。なお本発明の水硬性組成物用添加剤は、従来品に比べ高い流動性を実現でき、すなわち従来品と比べて低添加率にて性能発現することができる。

使用方法は一般のセメント分散剤の場合と同様であり、コンクリート混練時に原液添加するか、予め混練水に希釈して添加する。あるいはコンクリート又はモルタルを練り混ぜた後に添加し、再度均一に混練してもよい。

## 実施例

[0048] 以下実施例により本発明を説明する。ただし本発明は、これらの実施例及び比較例によって何ら制限されるものではない。

[0049] リグニン誘導体の重量平均分子量は、以下の測定方法により測定した。

G P C (ゲル浸透クロマトグラフィー)

<ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 測定条件>

カラム：O H p a k S B - 8 0 2, 5 H Q、O H p a k S B - 8 0 3 H Q、O H p a k S B - 8 0 4 H Q (昭和電工 (株) 製)

溶離液：5 0 m M 硝酸ナトリウム水溶液とアセトニトリルの混合液 (体積比 8 0 / 2 0)

検出器：示差屈折計、検量線：ポリエチレングリコール

[0050] [製造例 1]

(芳香族化合物 A の調製)

攪拌機、温度計、窒素導入管を備えたガラス製反応容器に、p - t e r t - ブチルフェノールのエチレンオキサイド (E O) 6 モル付加体を 3 モル仕込み、窒素バブリングを行いながら 5 0 ° C にて 1 モルの無水リン酸を 4 時間かけて仕込み反応せしめた。その後 1 0 0 ° C にて 3 時間の熟成反応を行い、リン酸エステル化反応を終結させ、p - t e r t - ブチルフェノール E O 付加体のリン酸エステル (A - 1) を得た。

同様にして、p - t e r t - ブチルフェノールの E O 9 0 モル付加体のリン酸エステル (A - 2)、ビスフェノール A の E O 4 モル付加体のリン酸エステル (A - 3)、p - t e r t - ブチルフェノールの E O 3 モル付加体のリン酸エステル (A - 4) を得た。

(芳香族化合物 B)

芳香族化合物 B として、種々の E O 付加モル数のポリ (エチレンオキサイド) モノフェニルエーテル、ビスフェノール A の E O 6 0 モル付加体、並びに、p - t e r t - ブチルフェノールの E O 4 4 モル付加体を準備した。

[0051] [実施例 1]

(リグニン誘導体 (L - 1) の製造)

温度計、攪拌装置、及び還流装置を備えたガラス反応容器に、水106g、ポリ(エチレンオキサイド)モノフェニルエーテル(EO付加モル数:90)(芳香族化合物B)45g、製造例1で合成した芳香族化合物A(A-1)3.4g、リグニンスルホン酸ナトリウム(東京化成工業(株)製)27g、92%パラホルムアルデヒド2.3g、98%硫酸水溶液18.1g、及び消泡剤プロナール753W(東邦化学工業(株)製)0.02gを仕込み、攪拌下で反応容器を105℃まで、30分かけて昇温した。液温が105℃に達した後、7時間で反応を行った。反応終了後に、250g/L水酸化カルシウム水溶液42g及び48%水酸化ナトリウム水溶液7gを反応容器に添加し、さらに1時間攪拌した。これら混合物を濾過して中和で生じた石膏を除去することで、重量平均分子量43,200の共重合体を含むリグニン誘導体の液状物(L-1)を得た。

[0052] [実施例2]

(リグニン誘導体(L-2)の製造)

温度計、攪拌装置、及び還流装置を備えたガラス反応容器に、水106g、製造例1で合成した芳香族化合物A(A-1)2.3g、芳香族化合物A(A-2)32.7g、リグニンスルホン酸ナトリウム(東京化成工業(株)製)38.6g、92%パラホルムアルデヒド3.8g、98%硫酸水溶液18.1g、及び消泡剤プロナール753W(東邦化学工業(株)製)0.02gを仕込み、攪拌下で反応容器を105℃まで、30分かけて昇温した。液温が105℃に達した後、7時間で反応を行った。反応終了後に、250g/L水酸化カルシウム水溶液42g及び48%水酸化ナトリウム水溶液7gを反応容器に添加し、さらに1時間攪拌した。これら混合物を濾過して中和で生じた石膏を除去することで、重量平均分子量53,000の共重合体を含むリグニン誘導体の液状物(L-2)を得た。

[0053] [実施例3]

(リグニン誘導体(L-3)の製造)

芳香族化合物Aとして、製造例1で合成したリン酸エステル化合物(A-

3) 3.4 g を使用した以外は、実施例 1 と同様の条件および方法で、重量平均分子量 61,000 の共重合体を含むリグニン誘導体の液状物 (L-3) を得た。

[0054] [実施例 4 ~ 16]

(リグニン誘導体 (L-4 ~ L-10、L-14 ~ L-19) の製造)

リグニンスルホン酸系化合物及び芳香族化合物 (A、B) の種類、各化合物の反応比率 (仕込み比率) を表 1 に記載のとおりに変更した以外は実施例 1 と同様にして、リグニン誘導体の液状物 (L-4) ~ (L-10)、(L-14) ~ (L-19) を得た。なお、(L-17) 及び (L-18) のリグニン誘導体の液状物を得る際には、リグニンスルホン酸系化合物を滴下により添加した。

[0055] [比較例 1]

(リグニン誘導体 (L-11) の製造)

温度計、攪拌装置、及び還流装置を備えたガラス反応容器に、水 106 g、ポリ (エチレンオキシド) モノフェニルエーテル (EO 付加モル数: 100) 41.2 g、p-ヒドロキシ安息香酸 2.2 g、アニリンスルホン酸 4.9 g、リグニンスルホン酸ナトリウム (東京化成工業 (株) 製) 26.9 g、92%パラホルムアルデヒド 2.3 g、98%硫酸水溶液 18.1 g、及び消泡剤プロナール 753W (東邦化学工業 (株) 製) 0.02 g を仕込み、攪拌下で反応容器を 105℃まで、30分かけて昇温した。液温が 105℃に達した後、7時間で反応を行った。反応終了後に、250 g/L 水酸化カルシウム水溶液 42 g 及び 48% 水酸化ナトリウム水溶液 7 g を反応容器に添加し、さらに 1 時間攪拌した。これら混合物を濾過して中和で生じた石膏を除去することで、重量平均分子量 24,000 の共重合体を含むリグニン誘導体の液状物 (L-11) を得た。

[0056] [比較例 2]

(リグニン誘導体 (L-12) の製造)

リグニンスルホン酸系化合物及び芳香族化合物の種類、各化合物の反応比

率（仕込み比率）を表 1 に記載のとおりに変更した以外は実施例 1 と同様にして、リグニン誘導体の液状物（L-12）を得た。

[0057] [比較例 3]

市販のリグニンスルホン酸ナトリウム（L-13）をそのまま試験に供した。

[0058]

[表1]

[表1]

	リグニンスルホン酸系化合物	芳香族化合物										アルデヒド 化合物C	反応比率 (仕込み比率) (質量比)				共重合体 Mw
		化合物A					化合物B						化合物A	化合物B	化合物C		
		n	R <sup>1</sup>	A <sup>1</sup> O	m	q	R <sup>3</sup>	A <sup>2</sup> O	p	R <sup>2</sup>	a					b	
実施例1	リグニンスルホン酸Na*	1	tert-Bu	EO	6	1	H	EO	90	H			35	4	58	3	43,200
実施例2	リグニンスルホン酸Na*	1	tert-Bu	EO	6/90	-	-	-	-	-			50	3/43	0	5	53,000
実施例3	リグニンスルホン酸Na*	2	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	EO	2	1	H	EO	90	H			35	4	58	3	61,000
実施例4	パールレックスNP**	1	tert-Bu	EO	6	1	H	EO	90	H			35	4	58	3	75,000
実施例5	サンエキSP321**	1	tert-Bu	EO	6	1	H	EO	90	H			35	4	58	3	41,000
実施例6	Greensperse S9***	1	tert-Bu	EO	6	1	H	EO	90	H			35	4	58	3	38,200
実施例7	リグニンスルホン酸Na*	1	tert-Bu	EO	6	1	H	EO	90	H			40	10	40	10	58,800
実施例8	リグニンスルホン酸Na*	1	tert-Bu	EO	6	1	H	EO	22	H			39	7	50	4	23,000
実施例9	リグニンスルホン酸Na*	1	H	EO	6	1	H	EO	90	H			60	20	23	2	81,000
実施例10	リグニンスルホン酸Na*	1	tert-Bu	EO	3	1	H	EO	90	H			35	4	58	3	59,000
実施例11	リグニンスルホン酸Na*	1	tert-Bu	EO	6	2	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	EO	30	H			40	5	50	5	24,300
実施例12	リグニンスルホン酸Na*	1	tert-Bu	EO	3	1	H	EO	90	H			25	7	65	3	32,000
実施例13	リグニンスルホン酸Na*	1	tert-Bu	EO	3	1	tert-Bu	EO	44	H			35	6	51	8	49,300
実施例14	リグニンスルホン酸Na*	1	tert-Bu	EO	6	1	H	EO	90	H			35 <sup>*1</sup>	4	58	3	28,300
実施例15	リグニンスルホン酸Na*	1	tert-Bu	EO	6	1	H	EO	22	H			39 <sup>*1</sup>	7	50	4	18,300
実施例16	リグニンスルホン酸Na*	1	tert-Bu	EO	6	1	H	EO	22	H			20	4	70	6	20,100
比較例1	リグニンスルホン酸Na*		(p-ヒドロキシ安息香酸、 アニリンスルホン酸)		1		H	EO	100	H			35	-	53	3	24,000
比較例2	リグニンスルホン酸Na*	-	-	-	-	1	H	EO	20	H			67	-	29	4	41,000
比較例3	サンエキSP321**	-	-	-	-	-	-	-	-	-			-	-	-	-	-

\* 東京化成工業 (株) 品, CAS RN 8061-51-6

\*\* 日本製紙 (株) 品

\*\*\* Borregaard社品

※1 合成時にリグニンスルホン酸系化合物を滴下にて添加

[0059] [フレッシュモルタル試験]

《材料および配合》

[0060] [表2]

[表2] モルタルの配合

水／粉体比 W/C	単用量(g)		
	水(W)	セメント(C)	細骨材(S)
45.0%	235	522	1200

[使用材料]

水(W): 上水道水

セメント(C): 普通ポルトランドセメント(太平洋セメント製、密度 3.15)

砂(S): 大井川系陸砂(表乾密度 2.58、吸水率 2.1%、粗粒率 2.55)

[0061] 《練り混ぜ方法》

ハイパワーミキサー（（株）丸東製作所製）へ、砂とセメントを表2に記載の量投入し、空練りを10秒間行った。次いで実施例1～16、比較例1～2で得られたリグニン誘導体L-1～L-12、L-14～L-19、又は比較例3のリグニンスルホン酸ナトリウム（L-3）（対セメントで0.25%）と東邦化学工業（株）製プロナル753W（対セメントで0.01%）を溶解した水をミキサーへ投入し、低速で30秒間練り混ぜた。一旦ミキサーを停止した際、モルタルの練り混ぜ状態を目視で観察し評価点をつけた。ミキサー停止30秒後に、追加で高速で60秒間練り混ぜてモルタルを作製し、フロー測定に供した。ここで、モルタルの練り混ぜ状態の評価点は下記3段階とし、○以上であれば良好であると判定できる。

得られた結果を表3に示す。

◎：材料が均一に混練されており、モルタル表面が非常にみずみずしい

○：材料が均一に混練されており、モルタル表面にはみずみずしさがみられる

×：材料が均一に混練されておらず、モルタル表面にみずみずしさが無い

[0062] 《フロー測定方法》

練り上がり直後の試験モルタル、30分間経過後並びに60分経過後の試

験モルタルについて、JIS A 1171「ポリマーセメントモルタルの試験方法」に準拠したミニスランプコーン（上端内径50mm、下端内径100mm、高さ150mmの円錐筒）を用い、モルタルの広がり（フロー値）を測定した。

得られた結果を表3に示す。

[0063] [表3]

[表3]

	リグニン 誘導体	モルタル試験結果			
		練りませ 状態	フロー値 (mm)		
			0分	30分	60分
実施例1	L-1	○	206	166	131
実施例2	L-2	◎	238	161	113
実施例3	L-3	○	203	164	128
実施例4	L-4	○	238	166	131
実施例5	L-5	○	204	172	139
実施例6	L-6	○	203	152	120
実施例7	L-7	◎	240	168	118
実施例8	L-8	◎	208	178	128
実施例9	L-9	◎	236	149	102
実施例10	L-10	○	206	178	142
実施例11	L-14	○	221	184	136
実施例12	L-15	◎	204	189	160
実施例13	L-16	◎	208	180	143
実施例14	L-17	○	202	177	140
実施例15	L-18	◎	203	179	134
実施例16	L-19	○	211	181	152
比較例1	L-11	×	150	106	× <sup>※2</sup>
比較例2	L-12	×	182	128	× <sup>※2</sup>
比較例3	L-13	×	136	105	× <sup>※2</sup>

※2 流動性が無くフロー値の測定に至らず

[0064] 表3に示すように、本発明のリグニン誘導体を添加した実施例1～16のモルタルは、練り混ぜ状態が良好で、練り上がり直後から30分後、さらには60分後にわたり高い流動性を発現した。

なおセメント・モルタル等の水硬性組成物の技術分野において、流動性に関する一般的な要求性能として、30分～60分程度の流動性が維持できる性能（保持性能）を挙げることができる。上記実施例1～16の結果は当業界における要求性能を十分に満足するものであり、特にリグニンスルホン酸系化合物／芳香族化合物＝20／80～40／60（質量比）とした実施例1、3～6、10、12～14、16は、流動性に関して60分経過後においても初期状態からの変化が少なく、とりわけリグニンスルホン酸系化合物／芳香族化合物＝20／80～35／65（質量比）とした実施例12及び16は、30分後のフロー値と60分後のフロー値の差が少なく、高い流動性を保つことが確認された。

また芳香族化合物における化合物Aの割合を10質量%以上とした実施例2、実施例7～9、12、13、15は、練り混ぜ初期の材料均一性に優れることが確認された。

[0065] 詳細には、リグニンスルホン酸系化合物、芳香族化合物、アルデヒド化合物として同じ成分を用いた実施例1、7、14において、リグニンスルホン酸系化合物／芳香族化合物＝20／80～40／60（質量比）とした実施例1、14は、上記範囲外である実施例7と比べると初期の流動性には多少劣るものの、高い流動性を保つことが確認された。また、リグニンスルホン酸系化合物を滴下添加した実施例14は、実施例1と比べより流動性を高く保つことが確認され、これは、共重合体の分子量制御がなされたことで重合体としての分子量均一性が増したことが一因と考えられる。

リグニンスルホン酸系化合物を変更した以外は、成分並びにリグニンスルホン酸系化合物／芳香族化合物の割合を同じとした実施例1、4～6は、練り混ぜ初期の材料均一性に大きな差はなく、また初期の流動性に多少の変動はあるものの、60分経過後の流動性はほぼ同じような値に落ち着く傾向が

みられた。

同様に上記3成分を同じとした実施例8、15、16においては、リグニンスルホン酸系化合物／芳香族化合物＝20／80～35／65（質量比）とした実施例16は、上記範囲外である実施例8、15と比べ、初期の流動性に優れるとともに高い流動性を保つことが確認された。また、リグニンスルホン酸系化合物を滴下添加した実施例15は、実施例8と比べより流動性を高く保つことが確認された。

同様に上記3成分を同じとした実施例10、12においては、リグニンスルホン酸系化合物／芳香族化合物＝20／80～35／65（質量比）とした実施例12は、上記範囲外である実施例10と比べ高い流動性を保つことが確認された。

リグニンスルホン酸系化合物／芳香族化合物の配合量を同等とし、化合物Bにおけるアルキレンオキシ基の付加モル数を変えた実施例7（付加モル数90）と実施例8（付加モル数22）を比べると、実施例8は初期の流動性は実施例7と比べ多少劣るものの、60分経過後において高い流動性を保つ傾向が確認された。

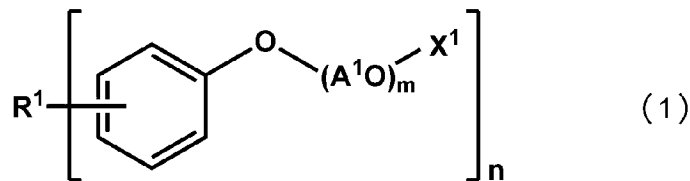
[0066] 一方、芳香族化合物として化合物Aを不使用とした比較例1～3のモルタルは材料が均一に混練されず、また実施例と比べて練上がり直後の流動性に欠けるとともに、60分経過後には流動性が無いものとなった。

## 請求の範囲

[請求項1] リグニンスルホン酸系化合物、芳香族化合物（前記リグニンスルホン酸系化合物を除く）及びアルデヒド化合物を含む混合物の反応生成物であるリグニン誘導体であって、  
末端がリン酸エステル化された（ポリ）アルキレンオキシ基を有するリグニン誘導体。

[請求項2] 前記芳香族化合物が、下記式（1）で表される化合物Aを含む、請求項1に記載のリグニン誘導体。

[化1]



（式中、 $n$  は 1 又は 2 を表し、

$n$  が 1 を表す場合、

$\text{R}^1$  は水素原子又は炭素原子数 1 乃至 24 の炭化水素基を表し、

$\text{A}^1\text{O}$  は、炭素原子数 2 乃至 4 のアルキレンオキシ基を表し、

$m$  は  $\text{A}^1\text{O}$  の平均付加モル数であって 1 乃至 300 の数を表し、

$\text{X}^1$  はリン酸エステル基を表し、

$n$  が 2 を表す場合、

$\text{R}^1$  は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、又は $-\text{SO}_2-$ を表し、

$\text{A}^1\text{O}$  は、炭素原子数 2 乃至 4 のアルキレンオキシ基を表し、

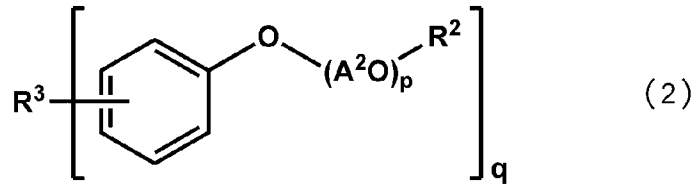
$m$  は  $\text{A}^1\text{O}$  の平均付加モル数であって 1 乃至 300 の数を表し、

$\text{X}^1$  はリン酸エステル基を表す。）

[請求項3] 前記芳香族化合物の全質量に対する前記化合物Aの含有割合が3質量%以上である、請求項2に記載のリグニン誘導体。

[請求項4] 前記芳香族化合物が、式（2）で表される化合物Bをさらに含む、請求項2に記載のリグニン誘導体。

[化2]



(式中、q は 1 又は 2 を表し、

q が 1 を表す場合、

R<sup>3</sup> は、水素原子又は炭素原子数 1 乃至 24 の炭化水素基を表し、

A<sup>2</sup>O は、炭素原子数 2 乃至 4 のアルキレンオキシ基を表し、

p は A<sup>2</sup>O の平均付加モル数であって 1 乃至 300 の数を表し、

R<sup>2</sup> は水素原子、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、又は炭素原子数 2 乃至 24 のアシル基を表し、

q が 2 を表す場合、

R<sup>3</sup> は、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、又は-SO<sub>2</sub>-を表し、

A<sup>2</sup>O は、炭素原子数 2 乃至 4 のアルキレンオキシ基を表し、

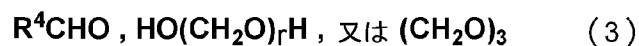
p は A<sup>2</sup>O の平均付加モル数であって 1 乃至 300 の数を表し、

R<sup>2</sup> は水素原子、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、又は炭素原子数 2 乃至 24 のアシル基を表す。) )

[請求項5]

前記アルデヒド化合物が式 (3) で表される化合物 C である、請求項 1 に記載のリグニン誘導体。

[化3]



(式中、R<sup>4</sup> は水素原子、カルボキシ基、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 2 乃至 10 のアルケニル基、フェニル基、ナフチル基又はヘテロ環式基を表し、

r は 1 乃至 100 の数を表す。)

[請求項6]

前記リグニン誘導体が、前記リグニンスルホン酸系化合物及び前記芳香族化合物を質量比にて、リグニンスルホン酸系化合物：芳香族化合

物 = 20 : 80 ~ 35 : 65 にて含む混合物の反応生成物である、請求項 1 に記載のリグニン誘導体。

[請求項7] 請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のリグニン誘導体を含有する、水硬性組成物用添加剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021736

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08H 7/00</i> (2011.01)i; <i>C04B 24/18</i> (2006.01)i; <i>C08G 8/04</i> (2006.01)i FI: C08H7/00; C08G8/04; C04B24/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08H7/00; C04B24/18; C08G8/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN); Japio-GPG/FX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-176809 A (TOHO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 30 November 2022 (2022-11-30)	1-7
A	WO 2018/147378 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG) 16 August 2018 (2018-08-16)	1-7
A	JP 2015-120630 A (CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH) 02 July 2015 (2015-07-02)	1-7
A	JP 2019-199556 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 21 November 2019 (2019-11-21)	1-7
A	JP 2019-199557 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 21 November 2019 (2019-11-21)	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>08 August 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>20 August 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/021736</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-176809 A	30 November 2022	(Family: none)	
WO 2018/147378 A1	16 August 2018	US 2020/0055785 A1 EP 3581548 A1 CN 110520395 A RU 2019127901 C2	
JP 2015-120630 A	02 July 2015	(Family: none)	
JP 2019-199556 A	21 November 2019	(Family: none)	
JP 2019-199557 A	21 November 2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C08H 7/00(2011.01)i; C04B 24/18(2006.01)i; C08G 8/04(2006.01)i                  FI: C08H7/00; C08G8/04; C04B24/18</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C08H7/00; C04B24/18; C08G8/04</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年									
<p>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）                  CAplus/REGISTRY (STN); Japio-GPG/FX</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 2022-176809 A (東邦化学工業株式会社) 30.11.2022 (2022 - 11 - 30)	1-7								
A	WO 2018/147378 A1 (シーカ・テクノロジー・アーゲー) 16.08.2018 (2018 - 08 - 16)	1-7								
A	JP 2015-120630 A (コンストラクション リサーチ アンド テクノロジー ゲーム ベーパー) 02.07.2015 (2015 - 07 - 02)	1-7								
A	JP 2019-199556 A (株式会社日本触媒) 21.11.2019 (2019 - 11 - 21)	1-7								
A	JP 2019-199557 A (株式会社日本触媒) 21.11.2019 (2019 - 11 - 21)	1-7								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの                  “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献                  “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</p>										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
08.08.2024	20.08.2024									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	松元 洋 4J 4166									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3495									

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/021736

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-176809 A	30.11.2022	(ファミリーなし)	
WO 2018/147378 A1	16.08.2018	US 2020/0055785 A1 EP 3581548 A1 CN 110520395 A RU 2019127901 C2	
JP 2015-120630 A	02.07.2015	(ファミリーなし)	
JP 2019-199556 A	21.11.2019	(ファミリーなし)	
JP 2019-199557 A	21.11.2019	(ファミリーなし)	