

(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 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157548 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 16/06 (2006.01) C04B 28/02 (2006.01)
C04B 14/38 (2006.01) D06M 11/82 (2006.01)
C04B 14/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058943
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)
- (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 2013-072778 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 末森寿志(SUEMORI, Hisashi); 〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 竹野入正利(TAKENOIRI, Masatoshi); 〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 井川淳之(IKAWA, Atsushi); 〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 竹本慎一(TAKEMOTO, Shinichi); 〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 渡部俊一郎(WATANABE, Shunichiro); 〒5308611 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号 株式会社クラレ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 杉本修司, 外(SUGIMOTO, Shuji et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 0 番 2 号 肥後橋ニッタイビル 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, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: REINFORCING FIBER FOR HYDRAULIC MOLDED ARTICLES, AND HYDRAULIC MATERIAL CONTAINING SAID FIBER

(54) 発明の名称: 水硬性成形体用補強繊維および同繊維を含む水硬性材料

(57) Abstract: A reinforcing fiber for hydraulic molded articles, which comprises an alkali-resistant fiber and a boric acid-containing compound attached onto the surface of the fiber, wherein the boric acid-containing compound is contained in an amount of 0.01 to 5 mass%; and a hydraulic material which comprises a hydraulic inorganic substance and the reinforcing fiber for hydraulic molded articles.

(57) 要約: 耐アルカリ性繊維と、前記繊維表面に付着したホウ酸含有化合物とを有し、前記ホウ酸含有化合物を 0.01 ～ 5 質量%含む水硬性成形体用補強繊維、及び、水硬性無機物質と前記水硬性成形体用補強繊維とを含む水硬性材料。



WO 2014/157548 A1

明 細 書

発明の名称：

水硬性成形体用補強繊維および同繊維を含む水硬性材料

関連出願

[0001] 本願は、日本国で2013年3月29日に出願した特願2013-072778の優先権を主張するものであり、その全体を参照により本出願の一部をなすものとして引用する。

技術分野

[0002] 本発明は、セメントペースト、モルタル、コンクリートなどの水硬性材料の流動性を維持しつつ、成形体に対して優れた補強効果を有する水硬性成形体用補強繊維、およびこの補強繊維を含み、繊維補強成形体の形成に用いられる水硬性材料に関する。

背景技術

[0003] セメント等の水硬性無機物質は、例えば、セメントペースト、モルタル、コンクリート等の水硬性材料の形成に広く用いられている。これらの水硬性材料から形成される水硬性成形体は、土木資材、建築資材として、広く使用されている。これらの成形体の曲げ強度、靱性等の性能の改善やひび割れ抑制を目的として、コンクリート、セメントモルタルなどの水硬性材料のマトリックスに繊維状物を配合することが知られている。

[0004] しかしながら、繊維をマトリックス中に均一に分散することは極めて困難であり、混練の際に繊維が絡まって塊状物（ファイバーボール）となり、補強効果が発揮されにくい問題がある。そのような問題を改善するために、例えば、特許文献1（特開平10-183473号公報）には、複数本の繊維が水溶性高分子樹脂で集束された集束系であって、pH12における解繊維50%以上であることを特徴とする集束系が開示されている。この文献に記載の方法では、補強効果が高く、より一層分散性に優れた集束系、特に水硬性硬化物の補強に好適な集束系を得ることができる。

[0005] また、特許文献2（特開2012-25604号公報）には、a）ポリカルボン酸エーテル系アニオン性化合物とポリアルキレングリコールの合計付着量が全繊維重量に対して0.5～20%であること、およびb）水分付着量が全繊維重量に対して0.5～20%であることを満足するセメント成形体補強用短繊維が開示されている。この文献に記載の方法では、原料の混練手順に関わらず良好な繊維分散性が得られ、セメント成形体のフレッシュ時（固化前）の流動性を損わず、かつ高い補強効果を付与することができる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-183473号公報

特許文献2：特開2012-25604号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1の技術では、繊維が良好に分散し、成形体の補強性を向上することは可能であるが、セメントペースト中で繊維が均一に分散したとしても、繊維の拘束力によって固化前のセメントペースト（フレッシュセメント）の流動性が著しく低下する。一方、特許文献2の技術では、硬化前の水硬性材料の流動性は改善されるものの、その効果を得るためには、補強繊維の水分量の厳密な管理が求められるため、使用上の簡便性に乏しい。

[0008] 本発明の目的は、フレッシュな状態（未硬化の状態）での水硬性材料の流動性と、硬化後の水硬性成形体の補強性とを両立することができる水硬性成形体用補強繊維を提供することにある。

本発明の別の目的は、このような補強繊維と水硬性無機物質とを含み、流動性に優れる水硬性材料を提供することにある。

本発明のさらに別の目的は、このような水硬性材料から形成され、優れた強度を有する水硬性成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、従来、反応性が高く繊維表面と反応して繊維とコンクリートとの濡れ性を阻害するとみなされていたホウ酸含有化合物は、驚くべきことに、特定のわずかな量を繊維表面に付着させると、補強繊維が混和された成形体材料（水硬性材料）のフレッシュな状態での流動性を維持することが可能であり、さらに得られた硬化物は補強繊維によりその強度が向上されることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明の第1の態様は、耐アルカリ性繊維と、前記耐アルカリ性繊維の表面に付着したホウ酸含有化合物とを有し、前記ホウ酸含有化合物を0.01～5質量%含む水硬性成形体用補強繊維である。

上記補強繊維において、前記ホウ酸含有化合物は、ホウ酸および二種以上のホウ酸塩からなる群から選択される少なくとも一種の化合物であってもよい。例えば、前記ホウ酸含有化合物は、ホウ酸であってもよい。

[0011] 前記耐アルカリ性繊維は、例えば耐アルカリ性ガラス繊維、炭素繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、アクリル繊維、及びアラミド繊維からなる群から選択される少なくとも一種であってもよい。特に好ましい耐アルカリ性繊維は、ポリビニルアルコール系繊維である。ポリビニルアルコール系繊維を用いる場合、乾式紡糸により作製した繊維、または有機溶媒を用いた湿式紡糸により作製した繊維を用いることが好ましい。

[0012] また、前記補強繊維は、繊維径が10～1000 μm （好ましくは100～900 μm ）であり、かつ繊維のアスペクト比が30～500であってもよい。

[0013] このような補強繊維は、例えば、紡糸乾燥後の耐アルカリ性繊維に対して、ホウ酸含有化合物が付着した繊維であってもよい。また、乾燥状態で用いることが可能である場合、繊維の水分調整などを行なわなくとも、水硬性材料に流動性を与えることが可能である。

[0014] 本発明の第2の態様は、水硬性無機物質と、前記水硬性成形体用補強繊維と、を含む水硬性材料である。

[0015] 上記水硬性材料において、前記水硬性無機物質は、セメントからなるものであってもよい。この場合、セメントの質量Cに対する補強繊維の質量Fの比F/Cは、 $1/300 \sim 100/1000$ の範囲にあってもよい。

上記水硬性材料は、さらに骨材を含んでもよく、混和材料（補強繊維以外の混和材料）を含んでもよい。すなわち、上記水硬性材料は、さらに細骨材、粗骨材、混和材料（補強繊維以外の混和材料）から選択される少なくとも一種を含むものであってもよい。

上記水硬性材料は、固体材料の混合物であってもよい。あるいは、上記水硬性材料は、水を含む（硬化前の）含水混合物であってもよい。

[0016] 本発明の第3の態様は、耐アルカリ性繊維を紡糸または準備する工程と、前記耐アルカリ性繊維にホウ酸含有化合物の溶液または分散液を付着させる工程と、前記耐アルカリ性繊維の表面から前記溶液または分散液の溶媒または分散媒を乾燥除去する工程とを含む、水硬性成形体用補強繊維の製造方法である。この製造方法により、上記の補強繊維を製造することができる。

上記製造方法において、ホウ酸含有化合物の溶液または分散液は、ホウ酸および二種以上のホウ酸塩からなる群から選択される少なくとも一種の化合物の溶液または分散液であってもよい。例えば、ホウ酸の溶液（例えば、ホウ酸水溶液）または分散液を用いてもよい。

[0017] 上記の方法において、紡糸した耐アルカリ性繊維を延伸後、ホウ酸含有化合物の溶液または分散液を付着させてもよい。ホウ酸含有化合物の溶液または分散液を付着させた後、繊維を切断してもよい。

[0018] 耐アルカリ性繊維としてポリビニルアルコール系繊維を用いる場合、上記の方法において、耐アルカリ性繊維を紡糸する工程では、乾式紡糸、または有機溶媒を用いた湿式紡糸により、ポリビニルアルコール系繊維を紡糸してもよい。

[0019] 本発明の第4の態様は、水硬性成形体の形成方法であって、水硬性無機物

質と、上記補強繊維と、水と、必要に応じ細骨材、粗骨材、混和材料（前記補強繊維以外の混和材料）から選択される少なくとも一種とを練り混ぜて、含水混合物からなる水硬性材料を形成する工程と、前記含水硬性材料を成形して成形体を形成する工程と、前記成形体を硬化する工程とを含む、水硬性成形体の形成方法である。

[0020] なお、請求の範囲および／または明細書に開示された少なくとも2つの構成要素のどのような組み合わせも、本発明に含まれる。特に、請求の範囲に記載された請求項の2つ以上のどのような組み合わせも本発明に含まれる。

発明の効果

[0021] 本発明の水硬性成形体用補強繊維では、フレッシュな状態の水硬性材料の流動性と、硬化後の水硬性成形体の補強性とを両立することができる。

また、このような補強繊維と水硬性材料とを含む水硬性材料は、繊維が入っているにもかかわらずその流動性を低下させずに用いることができる。従って、成形性を確保するために水分量を増加させる必要がなく、圧縮強度が高く、かつ繊維補強された成形体を高い成形性で形成することができる。

さらに、このような水硬性材料が硬化して得られた水硬性成形体は、良好な流動性に起因して分散した繊維によって、繊維を含まない水硬性材料から形成された成形体に比べ、その曲げ強度を向上することができる。

発明を実施するための形態

[0022] [水硬性成形体用補強繊維]

本発明の第1の実施形態は、耐アルカリ性繊維と、前記耐アルカリ性繊維の表面に付着したホウ酸含有化合物とを有する水硬性成形体用補強繊維である。

この水硬性成形体用補強繊維は、実質的に、耐アルカリ性繊維と、ホウ酸含有化合物からなるものであってもよい。

本発明においては、繊維の表面にホウ酸含有化合物が付着しているため、耐アルカリ性繊維がホウ素を含有する場合であっても、ホウ酸（あるいはホウ素）濃度は表面部分が最も高くなる。

[0023] (耐アルカリ性繊維)

本発明で用いられる耐アルカリ性繊維は、アルカリに対する化学的な耐久性を有する限り、有機繊維であっても無機繊維であっても特に限定されない。例えば、耐アルカリ性無機繊維としては、耐アルカリ性ガラス繊維、鋼繊維（スチールファイバー）、ステンレスファイバー、炭素繊維などが挙げられる。また、耐アルカリ性有機繊維としては、ポリビニルアルコール（以下、PVAと称することがある）系繊維、ポリオレフィン系繊維（ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、など）、超高分子量ポリエチレン繊維、ポリアミド系繊維（ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6, 10など）、アラミド繊維（特にパラアラミド繊維）、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール系繊維（PBO繊維）、アクリル繊維、レーヨン系繊維（ポリノジック繊維、溶剤紡糸セルロース繊維等）、ポリフェニレンサルファイド繊維（PPS繊維）、ポリエーテルエーテルケトン繊維（PEEK繊維）、等の各種耐アルカリ性繊維などが挙げられる。これらの耐アルカリ性繊維は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用してもよい。

[0024] これらのうち、耐アルカリ性ガラス繊維、炭素繊維、PVA系繊維、ポリオレフィン系繊維（ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維など）、アクリル繊維、アラミド繊維などが、コンクリート補強性を有しつつ、低コストで製造できる観点から有利に使用できる。

耐アルカリ性繊維は、有機系繊維、例えば、ポリオレフィン系繊維（例えば、ポリプロピレン繊維）またはPVA系繊維であってもよい。

[0025] セメントとの接着性が良好であるだけでなく、ホウ酸含有化合物との結合性に優れるため、特にPVA系繊維が耐アルカリ性繊維として好ましい。耐アルカリ性繊維としてPVA系繊維を用いる場合、乾式紡糸で作製したPVA繊維または有機溶媒を用いた湿式紡糸で作製したPVA繊維を用いることが好ましい。

[0026] (ホウ酸含有化合物)

本発明においては、耐アルカリ性繊維の繊維表面にホウ酸含有化合物が付

着している。ホウ酸含有化合物は、ホウ酸であってもよい。あるいは、ホウ酸塩であってもよい。ホウ酸塩としては、例えば、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム等が挙げられる。これらのホウ酸含有化合物は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用してもよい。例えば、ホウ酸および二種以上のホウ酸塩からなる群から選択される少なくとも一種（一種または二種以上）の化合物を用いてもよい。

[0027] ホウ酸含有化合物の量は、全繊維質量（実質的に耐アルカリ性繊維とホウ酸含有化合物からなる繊維においては、耐アルカリ性繊維とホウ酸含有化合物の合計質量）に対して、0.01質量%以上、5質量%以下であることが必要である。ホウ酸含有化合物の量は、好ましくは3質量%以下であってもよく、より好ましくは2質量%以下であってもよく、さらに好ましくは1質量%未満であってもよい。なおホウ酸含有化合物の付着量は、乾燥状態の繊維において、上記の範囲となるように調整すればよい。

[0028] なお、ホウ酸含有化合物の付着量は、例えばICP法や、マンニトールを用いた滴定法により測定することができる。

[0029] （補強繊維の繊維径およびアスペクト比）

水硬性成形体用補強繊維の繊維径は、用途、目的に応じて適宜変更すれば良く、例えば10～1000 μm 程度であってもよく、好ましくは100～900 μm 程度、より好ましくは200～800 μm 程度（例えば、200～300 μm 程度）であってもよい。特に、本発明では、ホウ酸含有化合物を用いることにより、繊維径の太い補強繊維であっても、水硬化性成形体材料に対して、流動性と補強性の双方を両立させることができる。実質的には、耐アルカリ性繊維の繊維径が上記の数値範囲内であればよい。

[0030] 本発明の水硬性成形体用補強繊維は通常短繊維で用いられ、ホウ酸含有化合物の付着により水硬性材料の流動性が抑圧されないため、繊維のアスペクト比（繊維長／繊維径の比）が小さい単繊維の状態で用いることができる。そのため、繊維のアスペクト比は、例えば30～500程度であってもよく、好ましくは45～450程度であってもよい。例えば、アスペクト比は、

約45以上、約100以下であってもよい。実質的には、耐アルカリ性繊維のアスペクト比が上記の範囲内であればよい。

繊維径は公知の方法によって測定できる。繊維径は、繊維の繊度と繊維材料の密度から計算した数値（繊維断面を真円と仮定して計算した直径）であってもよい。繊維の繊度は、例えば、JIS L1015「化学繊維ステープル試験方法（8.5.1）」に準じて決定できる。アスペクト比は、繊維径と繊維長より計算できる。

[0031] （補強繊維の製造方法）

補強繊維は、耐アルカリ性繊維を紡糸あるいは紡糸乾燥した後、ホウ酸含有化合物を含む溶液または分散液を繊維に対して付着させることにより行われる。その後、繊維表面から溶媒または分散媒を乾燥除去することにより、表面にホウ酸含有化合物が付着した耐アルカリ性繊維が得られる。例えば、ホウ酸含有化合物を含む溶液または分散液をローラーあるいはスプレーなどを用いて繊維に塗布してもよい。あるいは、ホウ酸含有化合物を含む溶液または分散液に繊維を浸漬して溶液または分散液を繊維表面に付着させてもよい。このホウ酸含有化合物の付着処理は、複数の繊維からなる繊維トウ（fiber tow）に対して行ってもよい。耐アルカリ性繊維は、紡糸後、ホウ酸含有化合物を付着させる前に、必要に応じ、延伸および／または切断してもよい。なお、炭素繊維の場合は、紡糸乾燥後、さらに焼成工程を経た繊維トウに対して、ホウ酸含有化合物を含む溶液または分散液が付着される。溶媒または分散媒としては、水などを用いてもよい。なおこれらの液体には、必要に応じて各種添加剤が含まれていてもよい。

[0032] なお、特開平10-266016号公報に記載されているように、紡糸乾燥後の繊維トウに対してホウ酸含有化合物の溶液又は分散液を適用する場合、ホウ酸含有化合物は個々の繊維内部にはほとんど侵入しないと考えられている。

[0033] アスペクト比を調整するため、ホウ酸含有化合物を付着させた後、繊維を切断してもよい。この場合、ホウ酸含有化合物は側面に付着していればよく

、端面（断面）には付着していなくてもよい。

[0034] このホウ酸含有化合物が付着した耐アルカリ性繊維は、必要に応じて、さらに乾燥させて用いることができる。乾燥させた場合、その水分量は、全繊維重量に対して、例えば0.1質量%未満であってもよい。

[0035] なお、実際の製造にあたっては、予備試験により、所定の繊維径を得られる紡糸、延伸等の条件、所定のホウ酸含有化合物付着量を得られる溶媒、分散媒の濃度などの製造条件を決定し、この条件に従って製造を行えばよい。なお、繊維のアスペクト比は、繊維径に対応して繊維を所定の長さに切断することにより、調整できる。

[0036] （PVA系繊維）

上記本発明の補強繊維を構成する耐アルカリ性繊維としてPVA系繊維を用いる場合、下記の特性を有するPVA系繊維を用いることができる。

PVA系繊維を構成するPVA系ポリマーの重合度は、目的に応じて適宜選択でき特に限定されるものではないが、得られる繊維の機械的特性等を考慮すると30℃水溶液の粘度から求めた平均重合度が500～20000程度（好ましくは800～15000程度、さらに好ましくは1000～10000程度）のものであってもよい。このうちでも、PVA系ポリマーの平均重合度は、強度の観点から1000以上であることが好ましく、1200以上であることがより好ましく、1500以上であることがさらに好ましく、1750以上であることがなお好ましい。PVA系ポリマーは、平均重合度1000以上3000未満の中重合度品であってもよいが、平均重合度3000以上の高重合度品であってもよい。

[0037] また、PVA系ポリマーのけん化度も、目的に応じて適宜選択でき特に限定されるものではないが、得られる繊維の力学物性の点から、例えば95モル%以上、より好ましくは98モル%以上であってもよい。けん化度は99モル%以上であってもよく、99.8モル%以上であってもよい。PVA系ポリマーのけん化度が低すぎると、得られる繊維の機械的特性や工程通過性、製造コストなどの面で好ましくない場合が多い。

[0038] 本発明に用いられるPVA系繊維は、このようなPVA系ポリマーを溶剤に溶解し、湿式、乾湿式、乾式のいずれかの方法により紡糸し、乾熱延伸する事により得られる。なお、湿式紡糸とは、紡糸ノズルから直接固化浴に紡糸原液を吐出する方法のことであり、乾湿式紡糸とは、紡糸ノズルから一旦任意の距離の空気中あるいは不活性ガス中に紡糸原液を吐出し、その後に固化浴に導入する方法のことである。また、乾式紡糸とは、空気中あるいは不活性ガス中に紡糸原液を吐出する方法のことである。

PVA系繊維は、紡糸後、必要に応じて延伸処理が行われてもよい。また、PVA系繊維で一般的に行われているアセタール化処理などが行われてもよい。

[0039] PVA系繊維の紡糸原液に用いられる溶剤としては、PVAを溶解することが可能な溶剤であれば特に限定されない。例えば水、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール等の多価アルコールなどの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。本発明では、湿式紡糸を行う場合、溶剤としては有機系の溶剤を用いることが好ましい。この中でも、供給性、環境負荷への影響の観点から、DMSOが特に好ましい。紡糸原液中のポリマー濃度は、PVA系ポリマーの組成や重合度、溶剤の種類によって異なるが、6～60質量%の範囲が一般的である。

[0040] 乾式紡糸でも、上記の溶剤を用いることができる。その場合、水を用いても、有機系の溶剤を用いてもよい。

[0041] 本発明の効果を損なわない範囲であれば、紡糸原液にはPVA系ポリマー以外にも、目的に応じて、界面活性剤、酸化防止剤、分解抑制剤、凍結防止剤、pH調整剤、隠蔽剤、着色剤、油剤などの添加剤などが含まれていてもよい。

[0042] 固化浴で用いられる溶媒は、紡糸原液で用いられる溶剤の種類に応じて適宜選択することができる。紡糸原液が水溶液の場合、固化浴としては、例えば、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、炭酸ナトリウム等のPVA系ポリ

マーに対して固化能を有する無機塩類や水酸化ナトリウムの水溶液を用いることができる。紡糸原液が有機溶剤溶液の場合、固化浴としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類等のPVA系ポリマーに対して固化能を有する有機溶媒を用いることができる。

[0043] 本発明においては、乾式紡糸で得られる繊維、または有機溶剤を溶媒とする紡糸原液から湿式紡糸で得られる繊維が、繊維強度の点から好ましい。

[0044] 固化された原糸から紡糸原液の溶媒を抽出除去するために、抽出浴を通過させてもよく、抽出時に同時に原糸を湿延伸してもよい。また、湿延伸後、繊維を乾燥させ、必要に応じて、さらに乾熱延伸を行ってもよい。延伸を行う場合、総延伸倍率（湿延伸と乾燥後の延伸倍率の積）として、例えば、5～25倍、好ましくは8～20倍程度の延伸を行ってもよい。

このようにして製造されたPVA系繊維の表面にホウ酸含有化合物を付着させることにより、本発明に係る水硬成形体補強繊維として用いることができる。

[0045] [水硬性材料]

本発明の第2の実施形態にかかる、水硬性材料は、水硬性無機物質と、上記の第1実施形態で説明された補強繊維とを含む水硬性材料である。このような材料は、繊維で補強された水硬性成形体の形成に用いることができる。

この水硬性材料としては、セメントを含む組成物や石膏を含む石膏組成物などが挙げられる。

セメントを含む水硬性材料として、セメントペースト、モルタル、コンクリートなどを挙げることができる。セメントペーストは、セメントと水を含む組成物であり、モルタルは、セメントと水と細骨材を含む組成物であり、コンクリート（フレッシュコンクリート）は、通常、セメントと水と細骨材と粗骨材を含む組成物である。これらの組成物には、必要に応じ、各種の混和材料（混和材・混和剤）が含まれ、本発明においては、補強繊維が含まれる。

また水添加前の固形分の混合物からなるセメント組成物、モルタル用組成物、コンクリート用組成物も本発明に係る水硬性材料として挙げることができる。これらの組成物に水を添加して練り混ぜることにより、セメントペースト、モルタル、コンクリートなど、水を含有する状態の水硬性材料を形成することができる。

[0046] 水硬性材料に含まれる水硬性無機物質としては、セメント、石膏などが挙げられる。セメント（水硬性セメント）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、低熱セメント、中庸熱ポルトランドセメントなどのポルトランドセメント、アルミナセメント、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、エコセメントなどが挙げられる。また、石膏としては、2水石膏、 α 型又は β 型半水石膏、無水石膏等が挙げられる。これらの水硬性無機物質は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用してもよい。これらの水硬性無機物質は、通常粉末（微粒子）の状態 で用いられ、添加された水と反応して凝結し、水硬性材料を硬化させる。

[0047] 水硬性材料には、必要に応じ、各種の骨材が含まれていてもよい。例えば、そのような骨材として、細骨材、粗骨材などが挙げられる。これらの骨材は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用してもよい。

[0048] 細骨材としては、例えば、粒径が5 mm以下である細かい粒子が挙げられる。このような粒径を満たす限り、特に限定されないが、例えば、細骨材として用いられる材料としては、川砂、山砂、海砂、砕砂、珪砂、鋳滓、ガラス砂、鉄砂、灰砂、炭酸カルシウム、人工砂等の砂類が挙げられる。

[0049] 粗骨材は、粒径5 mm以上の粒子が重量%で85%以上含まれる骨材である。粗骨材は、粒径5 mm超の粒子からなるものであってもよい。例えば、各種砂利類、人工骨材（高炉スラグなど）、再生骨材（建築廃材の再生骨材など）などを用いることができる。

[0050] 上記の骨材（細骨材及び／または粗骨材）には、軽量骨材が含まれていてもよい。軽量骨材としては、火山砂利、膨張スラグ、炭殻などの天然軽量骨材、発泡真珠岩、発泡パーライト、発泡黒よう石、バーミキュライト、シラ

スバルーン等の人工軽量骨材が挙げられる。

[0051] 水硬性材料には、適宜、必要に応じて、各種の混和材料を混入してもよい。ここで、混和材料は、水硬性無機物質と水と骨材以外に、水硬性材料に混入される物質である。混和材料としては、例えば、シリカフューム、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、石灰石粉末、石英粉末などの混和材、また A E 剤、流動化剤、減水剤、高性能減水剤、A E 減水剤、高性能 A E 減水剤、増粘剤、保水剤、撥水剤、膨張剤、硬化促進剤、凝結遅延剤などを挙げることができる。これらの混和材料は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用してもよい。

[0052] 補強繊維、水硬性無機物質、骨材、混和材料等の配合量及び水の添加量は、所望とする成形体に応じて、適宜調整できる。適宜公知の配合量を用いてもよい。ただし、本発明で用いられる水硬性成形体用補強繊維は、繊維自体の働きにより高い流動性を水硬性材料に対して与えることができるため、流動化剤などの使用量を低減し、水硬性成形体の強度を向上することができる。

[0053] 本発明においては、水硬性材料に補強繊維が混和される。この補強繊維は、上記の第 1 の実施形態 1 の記載で説明したものを用いることができる。水硬性材料の形態によって適宜選択することが可能であるが、例えば、補強繊維の質量 F とセメントの質量 C の比は、 $F/C = 1/300 \sim 100/1000$ 程度であってもよく、好ましくは $10/500 \sim 70/800$ 程度であってもよく、より好ましくは $30/500 \sim 50/700$ 程度であってもよい。

[0054] 本発明の水硬性材料では、例えば、水の質量を W、セメントの質量を C としたときの、水セメント比 (W/C) が 15～60% 程度であってもよく、好ましくは 18～40%、より好ましくは 20～30% であってもよい。

また、その流動性を表す指標として、水とセメントの合計量における水セメント比が 20～30% の場合、例えばそのフロー値が 175～300 mm 程度であってもよく、より好ましくは 180～250 mm 程度であってもよい。

い。このフロー値は、JIS R 5201 セメントの物理試験方法 記載のフロー試験法により求めることができる。

[0055] 前記水硬性材料を硬化することにより、成形体を得ることができる。このような水硬性成形体は、水硬性材料を用いて所望の形態に成形した後、硬化させたものであり、各種建設資材、土木資材として利用することができる。例えば、セメント含有組成物を材料とする建設資材（例えば、建築構造物の基礎、屋根材、外壁材、間仕切り、天井材など）、土木資材（例えば、橋梁、高速道路、トンネル、法面補強材、テトラポットなど）として有用に用いることができる。水硬性材料の成形工程、成形した水硬性材料の硬化工程は、公知の方法に従って行うことができる。

[0056] 以上のとおり、本発明の好適な実施形態を説明したが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、種々の追加、変更または削除が可能であり、そのようなものも本発明の範囲内に含まれる。

実施例

[0057] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

以下に実施例で求めた数値の評価方法について説明する。これらの方法は、上述の実施形態における数値評価に適用してもよい。

[0058] [水硬性材料のフロー値]

JIS R 5201 セメントの物理試験方法 記載のフロー試験により、水硬性材料のフロー値を求めた。JIS R 5201では、フローコーンを取り去った後で15秒間に15回の落下運動を与えることとしており、これに従って求めた水硬性材料のフロー値を15打フロー値とした。

また別に、落下運動を与えない場合についてもフロー値を測定し、これを0打フロー値とした。この場合、JIS R 5201 セメントの物理試験方法 記載の方法に準じて、水硬性材料を規格サイズのフローコーンに充填した。次いでフローコーンを取り去った後120秒後の時点で、広がった水硬性材料の径を最大と認める方向と、これに直角な方向とで測定し、その平均値をm

mを単位とする整数で示した。

[0059] [水硬性成形体の圧縮強度測定試験]

JIS A 1108 コンクリートの圧縮強度試験方法による。ミキサーで混練されたモルタルを直径50mm、高さ100mmの型枠に流し込んだ後、20℃の室内で48時間封緘養生し脱型したものを湿布で包み温度90℃・湿度98%の恒温恒湿槽で48時間湿熱養生して強度試験に供した。圧縮強度試験は最大容量2000 k Nの万能試験機にて行った。

[0060] [水硬性成形体の曲げ強度測定試験]

JIS A 1106 コンクリートの曲げ強度試験方法による。ミキサーで混練されたモルタルを、断面が40mm×40mmで長さが160mmの角柱形状の型枠に流し込んだ後、20℃の室内で48時間封緘養生し脱型したものを湿布で包み温度90℃・湿度98%の恒温恒湿槽で48時間湿熱養生して強度試験に供した。曲げ強度試験は最大容量2000 k Nの万能試験機にて行った。尚、曲げ強度は、成形体の比例限界強度 (LOP: Limit of Proportionality) でなく、最大耐力 (MOR: Modulus of Rupture)として測定した。

[0061] [水硬性成形体の嵩密度]

水硬性成形体の嵩密度は、上記の曲げ強度測定試験用に作製した、断面が40mm×40mmで長さが160mmの角柱形状の試験片の重量を測定し、以下の式により算出した。

$$\text{嵩密度 (g/cm}^3\text{)} = \text{試験片重量 (g)} \div \text{試験片体積 (cm}^3\text{)}$$

ここで、試験片の体積は256cm³として計算した。

[0062] [ホウ酸含有化合物の付着量]

ホウ酸含有化合物の付着量は、滴定によるマンニトール法により測定した。実施例では、繊維表面のホウ酸を水に溶解させ、ホウ素と反応し易いマンニトール (マンニット) を添加し、NaOHの滴定によりホウ酸含有化合物の量を求め、繊維表面に付着しているホウ酸含有化合物の量を定量した。

[0063] [繊維径およびアスペクト比の測定方法]

JIS L 1015 「化学繊維ステープル試験方法 (8. 5. 1)」に準じ

て評価した。まず J I S 記載の方法に従って、繊維の繊度を求め、材料の密度と繊維の繊度から繊維径を計算した。アスペクト比は、繊維径と繊維長より計算した。

[0064] [実施例 1]

ポリマー重合度 1750、ケン化度 99.9 モル%の PVA を用い、PVA 濃度が 21 質量%となるように DMSO に溶解し紡糸原液とし、メタノールと DMSO の混合溶媒を固化浴に用いて湿式紡糸にて紡糸した。さらにメタノールで DMSO を抽出しながら、湿延伸、乾燥後、乾熱延伸（延伸温度 230℃、総延伸倍率 1.3 倍）を実施した。延伸した PVA 繊維に対して、ホウ酸水溶液（ホウ酸濃度：3 g/L）をローラータッチにより表面に付着させた後、乾燥させることで、PVA 繊維に対してホウ酸を付着させた。その後切断して、繊維径 250 μ m、アスペクト比 60 のホウ酸付着 PVA 繊維を得た。繊維のホウ酸付着量は、関東化学（株）製マンニットを用い、マンニートル法による滴定を元に算出した。

[0065] 最大容量 20L のホバートミキサーに、普通セメント（太平洋セメント（株）製）600 重量部、シリカフューム（EFAC0 社製）400 重量部、細骨材（6.5 号硅砂：最大径約 1 mm）900 重量部、水 150 重量部、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（竹本油脂（株）製「SSP-104」）25 重量部を約 2L 容量になる容積で 12 分間混練し、出来上がったプレーンモルタルに、繊維を 35 重量部添加し 2 分間の追加混練して、水硬性材料として繊維補強モルタルを作製した。

次いで、このモルタルを直径 50mm、高さ 100mm の型枠に流し込んだ後、20℃の室内で 48 時間封緘養生し、脱型したものを湿布で包み温度 90℃・湿度 98% の恒温恒湿槽で 48 時間湿熱養生し、水硬性成形体を作製し、圧縮強度を測定した。

別に、上記のモルタルを断面が 40mm×40mm で長さが 160mm の角柱形状の型枠に流し込んだ後、20℃の室内で 48 時間封緘養生し脱型したものを湿布で包み、温度 90℃・湿度 98% の恒温恒湿槽で 48 時間湿熱養生して成形体試験片を作

製し、重量と体積から成形体の嵩密度を計算した後、曲げ強度試験に供した。

また別に、上記のモルタルについて、JIS R 5201 セメントの物理試験方法 記載の方法を用いてフロー試験を行い、15打フロー値を求めた。別にフローコーン除去後、落下運動を与えない場合について、上記の方法に従い、0打フロー値を求めた。

繊維のホウ酸付着量、モルタルのフロー値、成形体の圧縮強度、成形体の曲げ強度（最大耐力）、成形体の嵩密度を表1に示す。

[0066] [実施例2～5]

耐アルカリ性繊維に対するホウ酸の付着量を表1の組成に変更する以外は実施例1と同様にして、PVA系繊維、水硬性材料および水硬性成形体を作製した。

得られた水硬性材料のフロー値および水硬性成形体の圧縮強度、最大耐力と嵩密度を表1に示す。

[0067] [実施例6]

繊維径を300 μ m、アスペクト比を50とし、ホウ酸の付着量を0.3質量%とした以外は実施例1と同様にして、PVA系繊維、水硬性材料および水硬性成形体を作製した。

得られた水硬性材料のフロー値および水硬性成形体の圧縮強度、最大耐力と嵩密度を表1に示す。

[0068] [実施例7]

繊維のアスペクト比を48とし、ホウ酸の付着量を0.3質量%とした以外は実施例1と同様にして、PVA系繊維、水硬性材料および水硬性成形体を作製した。

得られた水硬性材料のフロー値および水硬性成形体の圧縮強度、最大耐力と嵩密度を表1に示す。

[0069] [実施例8]

ポリプロピレン（PP）繊維を準備し、ホウ酸水溶液をローラータッチで

塗布させたのち、切断して繊維径 $250\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 60 のホウ酸付着 PP 繊維を得た。マンニトール法で測定されたホウ酸付着量は 0.3 質量%であった。この繊維を用いる以外は実施例 1 と同様にして水硬性材料（モルタル）を作製し、水硬性材料のフロー値および水硬性成形体の圧縮強度、最大耐力と嵩密度を求めた。その結果を表 1 に示す。

[0070] [比較例 1]

ホウ酸を付着することなく、PVA 系繊維を得る以外は、実施例 1 と同様にして、PVA 系繊維、水硬性材料および水硬性成形体を作製した。

得られた水硬性材料のフロー値および水硬性成形体の圧縮強度、最大耐力と嵩密度を表 1 に示す。

[0071] [比較例 2]

耐アルカリ性繊維に対するホウ酸の付着量を表 1 の組成に変更する以外は実施例 1 と同様にして、PVA 系繊維、水硬性材料および水硬性成形体を作製した。

得られた水硬性材料のフロー値および水硬性成形体の圧縮強度、最大耐力と嵩密度を表 1 に示す。

[0072] [比較例 3]

ホウ酸の付着量を 6 質量%とする以外は、実施例 1 と同様にして、PVA 系繊維、水硬性材料および水硬性成形体を作製した。

得られた水硬性材料のフロー値および水硬性成形体の圧縮強度、最大耐力と嵩密度を表 1 に示す。

[0073] [比較例 4]

実施例 1 における繊維添加前のプレーンモルタルと同様にして、補強繊維を含まないモルタルを作製した。このモルタルを用い、実施例 1 と同様に、フロー値、嵩密度、成形体圧縮強度の測定、および曲げ強度試験を行った。その結果を表 1 に示す。曲げ強度試験では、比例限界強度（LOP）に達した後、成形体が破断し、成形体の塑性変形領域で測定される最大耐力は検出できなかった。

[0074] [表1]

	繊維	繊維径 (μm)	アスペクト 比	ホウ酸付着量 (%)	O打フロー値 (mm)	15打フロー値 (mm)	成形体圧縮強度 (MPa)	成形体最大耐力 (MPa)	高密度 (g/cm^3)
実施例1	PVA	250	60	0.01	138	196	88	14.5	2.08
実施例2	PVA	250	60	0.1	142	200	81	15.1	2.10
実施例3	PVA	250	60	0.3	140	205	85	15.2	2.12
実施例4	PVA	250	60	0.5	143	208	85	14.6	2.11
実施例5	PVA	250	60	5	139	188	80	14.9	2.15
実施例6	PVA	300	50	0.3	145	215	82	14.1	2.12
実施例7	PVA	250	48	0.3	144	212	85	14.0	2.09
実施例8	PP	250	60	0.3	152	221	81	11.1	2.05
比較例1	PVA	250	60	0	104	165	82	15.1	1.92
比較例2	PVA	250	60	0.005	104	162	84	15.0	1.95
比較例3	PVA	250	60	6	118	148	44	7.0	1.88
比較例4	—	—	—	—	183	241	90	MOR検出不可	2.21

[0075] 表1に示すように、実施例1～7は、いずれも水硬性材料の流動性を示す

0打フロー値、15打フロー値が高い状態であり、しかも得られた成形体の圧縮強度が高い値を示している。実施例1～7が示す高い嵩密度も、水硬性材料の流動性がよく、結果として緻密な成形体が形成されたことを示している。実施例8が示すように、PVA以外の補強繊維に本発明で規定する範囲内の量でホウ酸を付着させた場合にも、水硬性材料の流動性を高めるとともに、成形体の圧縮強度を高い値に維持する効果が確認された。

[0076] 一方、ホウ酸が繊維に対して付着されていない比較例1では、0打フロー値、15打フロー値に示されるように水硬性材料の流動性が低下するため、作業性が劣る。また成形体の嵩密度も実施例1～7に比べて低く、モルタルの流動性の低下に起因して空隙の容積率が増加していることを示している。また、あまりに微量のホウ酸であっても、比較例2に示すように、ホウ酸が付着する効果は見られず、比較例1と同程度の結果を示す。

さらに、比較例3で示すように、ホウ酸の付着量が多すぎる場合、繊維表面のセメントとの濡れ性が悪くなるためか、水硬性材料の流動性および成形体の圧縮強度が悪化しており、最大耐力で示される曲げ強度も実施例に比べ不十分であった。

[0077] モルタルに補強繊維を添加しない比較例4においては、フロー値、嵩密度が示す流動性と成形体圧縮強度に関しては良好な結果が得られている。しかし、曲げ強度試験においては、比例限界強度に達した時点で成形体が破断し、最大耐力は測定できなかった。これに対し、本発明に係る実施例1～8では高い最大耐力が測定され、比較例4の成形体に比べ、顕著な曲げ強度の向上が認められた。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明によれば、補強繊維を含む水硬性材料に、硬化後の圧縮強度を損なうことなく、高い流動性を付与することができる。従って、高い圧縮強度を維持しつつ、繊維補強による曲げ強度向上等の効果も有する水硬性成形体を高い成形性で形成することができる。

本発明の水硬性成形体用補強繊維を配合したセメントペースト、モルタル

、コンクリート等の水硬性材料の用途は特に限定されるものではなく、各種建設資材、土木資材として利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 耐アルカリ性繊維と、
前記繊維表面に付着したホウ酸含有化合物とを有し、
前記ホウ酸含有化合物を0.01～5質量%含む水硬性成形体用補強繊維。
- [請求項2] 請求項1の水硬性成形体用補強繊維において、前記耐アルカリ性繊維が、耐アルカリ性ガラス繊維、炭素繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、アクリル繊維、及びアラミド繊維からなる群から選択される少なくとも一種である水硬性成形体用補強繊維。
- [請求項3] 請求項1または2の水硬性成形体用補強繊維において、前記耐アルカリ性繊維がポリビニルアルコール系繊維である水硬性成形体用補強繊維。
- [請求項4] 請求項3の水硬性成形体用補強繊維において、前記ポリビニルアルコール系繊維が、乾式紡糸された繊維または有機溶媒を用いて湿式紡糸された繊維である水硬性成形体用補強繊維。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項の水硬性成形体用補強繊維において、繊維径が10～1000 μm であり、かつ繊維のアスペクト比が30～500である水硬性成形体用補強繊維。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項の水硬性成形体用補強繊維において、紡糸乾燥後の耐アルカリ性繊維に対して、ホウ酸含有化合物が付着した水硬性成形体用補強繊維。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項の水硬性成形体用補強繊維において、乾燥状態で用いられる水硬性成形体用補強繊維。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項の水硬性成形体用補強繊維において、繊維径が100～900 μm であり、かつ繊維のアスペクト比が30～500である水硬性成形体用補強繊維。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項の水硬性成形体用補強繊維において、

前記ホウ酸含有化合物がホウ酸である、水硬性成形体用補強繊維。

- [請求項10] 水硬性無機物質と、
請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の水硬性成形体用補強繊維とを含む水硬性材料。
- [請求項11] 前記水硬性無機物質がセメントからなる、請求項 10 に記載の水硬性材料。
- [請求項12] 前記補強繊維の質量 F と、前記セメントの質量 C の比 F / C が $1 / 300 \sim 100 / 1000$ の範囲にある、請求項 11 に記載の水硬性材料。
- [請求項13] 前記水硬性材料が、細骨材、粗骨材、混和材料から選択される少なくとも一種をさらに含む、請求項 10 から 12 のいずれか一項に記載の水硬性材料。
- [請求項14] 請求項 1 ～ 9 いずれか一項に記載の水硬性成形体用補強繊維の製造方法であって、
耐アルカリ性繊維を紡糸または準備する工程と、
前記耐アルカリ性繊維の表面にホウ酸含有化合物の溶液または分散液を付着させる工程と
前記耐アルカリ性繊維の表面から前記溶液または分散液の溶媒または分散媒を乾燥除去する工程と
を含む、水硬性成形体用補強繊維の製造方法。
- [請求項15] 請求項 14 に記載の水硬性成形体用補強繊維の製造方法であって、
前記耐アルカリ性繊維を紡糸する工程において、乾式紡糸または有機溶媒を用いた湿式紡糸により、ポリビニルアルコール系繊維を紡糸する、水硬性成形体用補強繊維の製造方法。
- [請求項16] 請求項 14 または 15 に記載の水硬性成形体用補強繊維の製造方法であって、前記ホウ酸含有化合物の溶液または分散液として、ホウ酸の溶液または分散液を用いる、水硬性成形体用補強繊維の製造方法。
- [請求項17] 水硬性成形体の形成方法であって、

水硬性無機物質と、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の補強繊維と、水と、必要に応じ細骨材、粗骨材、混和材料から選択される少なくとも一種とを練り混ぜて、含水混合物からなる水硬性材料を形成する工程と、

前記含水硬性材料を成形して成形体を形成する工程と、

前記成形体を硬化する工程と

を含む、

水硬性成形体の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B16/06(2006.01)i, C04B14/38(2006.01)i, C04B14/42(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, D06M11/82(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B7/00-32/02, C04B40/00-40/066, C04B103/00-111/94, D06M11/80-11/82

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-511421 A (James Hardie Research Pty Ltd.), 15 April 2004 (15.04.2004), claims 1, 5, 8, 10 to 12; paragraphs [0031], [0058] & WO 2002/032830 A2 claims 1, 5, 8, 10 to 12; description, page 10, lines 10 to 18; description, page 18, table 3 to page 19, line 7 & US 2002/0059886 A1 & CN 1473138 A	1, 5, 7, 9-14, 16, 17 2-4, 6, 8, 15
A	JP 2009-108432 A (Kuraray Co., Ltd.), 21 May 2009 (21.05.2009), claims; paragraphs [0018], [0030], [0042] (Family: none)	1-17

☐ 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
18 June, 2014 (18.06.14)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B16/06(2006.01)i, C04B14/38(2006.01)i, C04B14/42(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, D06M11/82(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B7/00-32/02, C04B40/00-40/066, C04B103/00-111/94, D06M11/80-11/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A A	JP 2004-511421 A（ジェイムズ ハーディー リサーチ ピーティール イ. リミテッド） 2004.04.15, 請求項 1, 5, 8, 10-12, [0031], [0058] & WO 2002/032830 A2, 請求項 1, 5, 8, 10-12, 明細書第 10 頁 第 10-18 行目, 明細書第 18 頁表 3-第 19 頁第 7 行目 & US 2002/0059886 A1 & CN 1473138 A JP 2009-108432 A（株式会社クラレ） 2009.05.21, 特許請求の範囲, [0018], [0030], [0042]（ファミリーなし）	1, 5, 7, 9-14, 16, 17 2-4, 6, 8, 15 1-17

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

永田 史泰

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

4 T

3 0 2 9