

(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
2020年11月26日(26.11.2020)



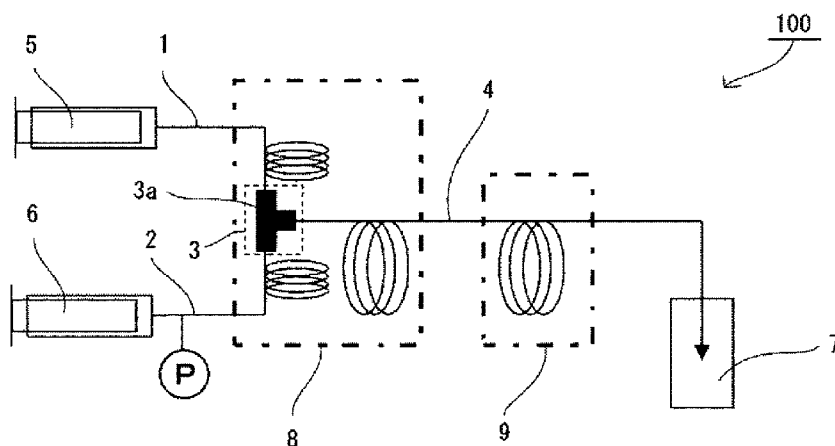
(10) 国際公開番号

WO 2020/235362 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 7/16 (2006.01) *E04G 23/02* (2006.01)
C04B 41/65 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/018680
- (22) 国際出願日: 2020年5月8日(08.05.2020)
- (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 2019-096562 2019年5月23日(23.05.2019) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松野 亮 (MATSUNO, Ryo); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: DISPERSION AND REINFORCING MATERIAL FOR BUILDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 分散物、及び、建築材料の補強材



(57) Abstract: Provided are a dispersion, and a reinforcing material which is for building material and contains the dispersion, the dispersion containing: calcium hydroxide particles in which the volume average particle diameter in a dispersion, as measured by an X-ray small angle scattering method, is 1-50 nm, and the particle diameter D90 at which the cumulative particle diameter from the small diameter side is 90% by volume in the particle size distribution of the dispersion, as measured by the X-ray small angle scattering method, is at most 100 nm; and a dispersion medium.

(57) 要約: X線小角散乱法で測定した分散物中での体積平均粒子径が1nm~50nmであり、かつX線小角散乱法で測定した分散物中での粒度分布において小径側から累積90体積%となる粒子径D90が100nm以下である水酸化カルシウム粒子、及び、分散媒を含有する分散物、並びに、上記分散物を含む建築材料の補強材。

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：分散物、及び、建築材料の補強材

技術分野

[0001] 本開示は、分散物、及び、建築材料の補強材に関する。

背景技術

[0002] 本来、コンクリートは非常に耐久性が高いものであるが、環境条件等によっては予想以上に早く劣化が進行する場合がある。特に海水に起因する塩害や、大気中の二酸化炭素等の酸化性ガスの影響による、いわゆる中性化が問題とされている。

そこで、既設コンクリートについては、様々なコンクリート改質手法が提案されている。例えば、コンクリート改質剤としてアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液（いわゆる水ガラス）を既設のコンクリートに塗布し、更にアルカリ金属ケイ酸塩及びカルシウム塩を含む水溶液を塗布することによって、高い動弾性係数を得ることができ、更には、高い透水防止効果を得ることができる。

[0003] 具体的には例えば、特許文献1には、コンクリート表面に対して、アルカリ金属ケイ酸塩を含有するコンクリート改質剤及び水を含有する第一の組成物を供給する工程と、コンクリート表面に対して、アルカリ金属ケイ酸塩を含有するコンクリート改質剤、カルシウム塩及び水を含有する第二の組成物を供給する工程を有し、上記第二の組成物が、上記コンクリート改質剤とカルシウム塩とがあらかじめ混合された組成物であることを特徴とする、コンクリート補強工法が記載されている。

[0004] 特許文献2には、通過分積算分布のメディアン径（ d_{50} ）が $0.5\mu\text{m}$ 以下で、かつ通過分積算分布の $d_{90}-d_{10}$ が $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする超微粒子水酸化カルシウムスラリーが記載されている。

[0005] また、特許文献3には、超音波分散処理を行うことなく、レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下である微粒子シリカ

、分散剤及び水を含有するA剤と、超音波分散処理を行うことなく、レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下のカルシウム化合物、分散剤及び水を含有するB剤とからなる注入材が記載されている。

[0006] また、非特許文献1には、養生条件によるコンクリートの組織変化と中性化を支配する細孔径の評価について記載されている。

[0007] 特許文献1：特開2012-241475号公報

特許文献2：特開2007-31212号公報

特許文献3：特開2011-26572号公報

[0008] 非特許文献1：土木学会論文集No. 718/V-57, 59-68, 2002. 11

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本開示の実施形態が解決しようとする課題は、平均粒径が小さく、分散性に優れる水酸化カルシウム粒子の分散物を提供することである。

本開示の他の実施形態が解決しようとする課題は、上記分散物を含む建築材料の補強材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> X線小角散乱法で測定した分散物中での体積平均粒子径が $1\text{nm}\sim 50\text{nm}$ であり、かつX線小角散乱法で測定した分散物中での粒度分布において小径側から累積90体積%となる粒子径 D_{90} が 100nm 以下である水酸化カルシウム粒子、及び、分散媒を含有する分散物。

<2> 上記水酸化カルシウム粒子の上記体積平均粒子径が $1\text{nm}\sim 20\text{nm}$ であり、かつ上記 D_{90} が 50nm 以下である<1>に記載の分散物。

<3> スルホン酸基を有する重合体を更に含有する<1>又は<2>に記載の分散物。

<4> 上記重合体が、カルボン酸基を更に有する<3>に記載の分散物。

<5> 上記重合体の重量平均分子量が、3,000以上である<3>又は

<4>に記載の分散物。

<6> 上記重合体におけるスルホン酸基の含有量が、上記重合体の全質量に対し、12質量%以上である<3>~<5>のいずれか1つに記載の分散物。

<7> 上記重合体におけるカルボン酸基の含有量が、上記重合体の全質量に対し、10質量%以上である<4>に記載の分散物。

<8> 上記重合体の含有量が、上記分散物の全質量に対し、0.05質量%~10質量%である<3>~<7>のいずれか1つに記載の分散物。

<9> 上記水酸化カルシウム粒子の含有量が、上記分散物の全質量に対し、0.18質量%~10質量%である<1>~<8>のいずれか1つに記載の分散物。

<10> 上記分散媒が、水、又は、水とエチレングリコールとの混合物である<1>~<9>のいずれか1つに記載の分散物。

<11> 上記分散物中のナトリウムイオンの含有量が、上記分散物の全質量に対し、1,000ppm以下である<1>~<10>のいずれか1つに記載の分散物。

<12> <1>~<11>のいずれか1つに記載の分散物を含有する建築材料の補強材。

<13> コンクリートの補強材である<12>に記載の建築材料の補強材。

発明の効果

[0011] 本開示の実施形態によれば、平均粒径が小さく、分散性に優れる水酸化カルシウム粒子の分散物を提供することができる。

また、本開示の他の実施形態によれば、上記分散物を含む建築材料の補強材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本開示に係る分散物の製造方法の好ましい実施形態を示すフロー図である。

[図2]実施例1の分散物におけるX線小角散乱法により得られた水酸化カルシウム粒子の粒度分布の測定データを示す模式図である。

[図3]カルボン酸基の含有量の測定時におけるpH測定曲線の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下において、本開示の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、数値範囲を示す「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書において「全固形分」とは、分散物の全組成から分散媒を除いた成分の総質量をいう。また、「固形分」とは、上述のように、分散媒を除いた成分であり、例えば、25℃において固体であっても、液体であってもよい。

また、本明細書において、「(メタ)アクリル」はアクリル及びメタクリルの双方、又は、いずれかを表し、「(メタ)アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの双方、又は、いずれかを表す。

更に、本明細書において組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する該当する複数の物質の合計量を意味する。

また、本明細書中の「工程」の用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば本用語に含まれる。また、本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

更に、本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

以下、本開示を詳細に説明する。

[0014] (分散物)

本開示に係る分散物は、X線小角散乱法で測定した分散物中での体積平均粒子径が1 nm～50 nmであり、かつX線小角散乱法で測定した分散物中での粒度分布において小径側から累積90体積%となる粒子径D₉₀が100 nm以下である水酸化カルシウム粒子、及び、分散媒を含有する。

[0015] 特許文献1に記載されているカルシウム塩を含む組成物は、水酸化カルシウムの飽和水溶液であり、その含有濃度は0.17 g/100 cm³と低く、より高い補強効果を得るための組成物の濃厚化は、困難である。

この点に関して、水酸化カルシウム粒子を形成し、水溶液中に分散させることで、液中の水酸化カルシウム濃度を高めることができることを、本発明者は見出した。

一方で、非特許文献1には、養生条件によるコンクリートの組織変化と中性化を支配する細孔径の評価について記載されており、その主要な孔径は100 nm以下と非常に小さいものであることが示されている。

このため、より高い補強効果を得るためには、より組成物を深くまで浸透させることが必要である。このためには、水酸化カルシウム粒子の粒径を、注入するコンクリートなどの孔径よりも十分に小さくすることが重要であることを、本発明者は見出した。

[0016] 例えば、特許文献2では、メディアン径の域値が0.5 μmと、コンクリートなどの孔径に対して大きく、また、水酸化カルシウム粒子の粒径分布については言及されているものの、d₉₀など、粒径分布における大きな径の域値については何ら言及されていない。コンクリートなどの孔径に対し、粒径分布のうち大きな粒径の割合が大きいと、それらがコンクリートなどの細孔を塞ぎ、より小さい粒子が十分深くまで浸透されない懸念がある。

また、特許文献3においても、平均粒径の域値が1.0 μmと大きく、また粒径分布、及び大きな径の閾値については何ら言及されていない。

特許文献2又は特許文献3の実施例において記載されているように、小さい粒径の水酸化カルシウム粒子分散液を得る際には、市販の粒径の大きな水酸化カルシウム粒子をビーズミルなどの破碎装置で細かく砕くことが通常で

あり、一般的にブレイクダウン法と呼ばれる。しかしこの方法では、粒径分布が広く、大きな径の粒子が一定割合以上残ってしまう可能性が高い。また、平均粒径をコンクリートなどの細孔径に対し十分小さくするためには、非常に大きなエネルギーと長い処理時間を必要とし、工業的に現実的でない。

そこで、発明者らが鋭意検討した結果、特定の組成物を用い、粒子をブレイクダウンではなく、ビルドアップにより水酸化カルシウムを合成することにより、粒径が小さく、分散性に優れた水酸化カルシウム粒子を飽和溶解度以上の高濃度で含む分散物を得ることに成功した。

[0017] 本発明者が鋭意検討した結果、上記構成をとることにより、平均粒径が小さく、分散性に優れた水酸化カルシウム粒子の分散物を提供できることを見出した。

上記構成による優れた効果の作用機構は明確ではないが、以下のように推定している。

従来の分散物では、上記のような体積平均粒子径の小さな水酸化カルシウム粒子は、凝集が生じ、体積平均粒子径が大きくなったり、粒子が沈降し沈殿物が生じる等の問題があった。また、水酸化カルシウム粒子を上記体積平均粒子径に分散すること自体も、従来の方法では困難であった。

本発明者が鋭意検討した結果、上記水酸化カルシウム粒子のX線小角散乱法で測定した分散物中での体積平均粒子径、及び、D90を上記範囲とすることにより、水酸化カルシウム粒子の凝集や沈降を抑制でき、分散性に優れることを見出した。

また、水酸化カルシウム粒子の体積平均粒子径が小さいことにより、種々の材質への浸透性にも優れるため、補強効果に優れ、特に建築材料の補強材として、好適に用いることができる。

[0018] 本開示に係る分散物は、水酸化カルシウム粒子の含有量等に応じて、液状であっても、ペースト状であってもよい。なお、本開示において、液状の本開示に係る分散物は、本開示に係る分散液ともいう。

また、本開示において、「スルホン酸塩基」とは、スルホン酸基の塩（一

SO_3M 、Mは水素原子（プロトン）以外の対カチオンを表す。）のことをいう。また、カルボン酸塩基についても同様である。

[0019] <水酸化カルシウム粒子>

本開示に係る分散物は、X線小角散乱法で測定した分散物中での体積平均粒子径が $1\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ であり、かつX線小角散乱法で測定した分散物中での粒度分布において小径側から累積90体積%となる粒子径 D_{90} が 100 nm 以下である水酸化カルシウム粒子を含有する。

本開示に係る分散物に含まれる水酸化カルシウム粒子の上記体積平均粒子径は、分散性及び浸透性の観点から、 $1\text{ nm} \sim 25\text{ nm}$ であることが好ましく、 $1\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ であることが更に好ましく、 $1\text{ nm} \sim 8\text{ nm}$ であることが特に好ましい。

また、本開示に係る分散物に含まれる水酸化カルシウム粒子の上記粒子径 D_{90} は、分散性及び浸透性の観点から、 50 nm 以下であることが好ましく、 30 nm 以下であることがより好ましく、 20 nm 以下であることが更に好ましく、 10 nm 以下であることが特に好ましい。

本開示に係る分散物に含まれる水酸化カルシウム粒子の上記粒子径 D_{90} は、例えば、 1 nm 以上であってもよく、 3 nm 以上であってもよい。

更に、本開示に係る分散物において、分散性及び浸透性の観点から、上記水酸化カルシウム粒子の上記体積平均粒子径が $1\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ であり、かつ上記 D_{90} が 50 nm 以下であることが好ましい。

[0020] 本開示におけるX線小角散乱法で測定した分散物中での体積平均粒子径、及び、X線小角散乱法で測定した分散物中での粒度分布において小径側から累積90体積%となる粒子径 D_{90} の測定方法は、以下の方法により測定するものとする。

分散物をBRUKER社製小角X線散乱装置NANOSTARにて測定する。

測定データの解析として、超純水をブランク液として測定し、測定結果からバックグラウンドとして差し引く。

また、粒度分布は、最大エントロピー法により算出する。

体積平均粒子径は、得られた測定データの算術平均粒子径（MV）とする。

また、D90は、粒子径の体積比積算値90%での粒子径とする。

[0021] 上記水酸化カルシウム粒子は、粒子中に空隙や、水などの分散媒、カルシウムの炭酸塩又は金属塩等を含んでいてもよい。

上記水酸化カルシウム粒子における水酸化カルシウムの含有量は、粒子の全質量に対し、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが特に好ましい。

[0022] 本開示に係る分散物における上記水酸化カルシウム粒子の含有量は、用途に応じて適宜設定することができるが、分散性の観点から、分散物の全質量に対し、0.01質量%～20質量%であることが好ましく、0.05質量%～15質量%であることがより好ましく、0.18質量%～10質量%であることが更に好ましく、0.40質量%～10質量%であることが特に好ましい。

含有量が高いほど、コンクリート改質剤などとの反応性を高めることができ、上記範囲であると、分散物の粘度が適度であり流動性に優れ、コンクリート細孔などへの浸透性に優れる。

[0023] <分散媒>

本開示に係る分散物は、分散媒を含む。

また、本開示における分散媒は、分子量1,000以下の化合物であることが好ましく、500以下の化合物であることがより好ましい。

上記分散媒としては、特に制限はなく、公知の分散媒を用いることができる。

上記分散媒としては、例えば、水、水溶性有機溶媒等が好適に挙げられる。

上記水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノ

ールなどのアルコール化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどグリコール化合物；グリセリンなどのトリオール化合物等が挙げられる。

中でも、上記分散媒としては、分散性の観点からは、水を含むことが好ましく、水酸化カルシウム粒子の含有量を増やす観点からは、エチレングリコールを含むことが好ましい。

[0024] 本開示に係る分散物は、分散性の観点から、水及びエチレングリコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物の総含有量が、分散媒の全含有量100質量部に対し、50質量%以上であることが好ましく、80質量部以上であることがより好ましく、90質量部以上であることがより更に好ましく、100質量部である、すなわち、上記分散媒が、水及びエチレングリコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが特に好ましい。

上記分散媒は、分散性の観点から、水、又は、水とエチレングリコールとの混合物であることが好ましく、水とエチレングリコールとの混合物であることがより好ましい。

水とエチレングリコールとの混合物における混合比は特に制限はないが、分散性の観点から、質量比で、水：エチレングリコール＝50：1～1：50であることが好ましく、20：1～1：20であることがより好ましい。

[0025] 本開示に係る分散物は、分散媒を1種単独で有していても、2種以上を有していてもよい。

本開示に係る分散物における上記分散媒の含有量は、分散性の観点から、分散物の全質量に対し、50質量%～99.98質量%であることが好ましく、70質量%～99.9質量%であることがより好ましく、80質量%～99.4質量%であることが特に好ましい。

[0026] <分散剤>

本開示に係る分散物は、分散性、保存安定性、及び、水酸化カルシウム粒

子の粒子径制御の観点から、分散剤を含むことが好ましい。

分散剤としては、特に制限はないが、例えば、スチレン系樹脂（スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体など）、アクリル樹脂（（メタ）アクリル酸メチルー（メタ）アクリル酸共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸など）、水溶性ウレタン樹脂、水溶性アクリルウレタン樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、セルロース誘導体（ニトロセルロース；エチルセルロースなどのアルキルセルロース；エチルヒドロキシエチルセルロースなどのアルキルヒドロキシアルキルセルロース；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのヒドロキシアルキルセルロース；カルボキシメチルセルロースなどのカルボキシアルキルセルロース等）、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど）、天然高分子（ゼラチン、デキストリン、アラビアガム、カゼインなどの多糖類など）が挙げられる。

また、分散剤としては、界面活性剤も挙げられる。上記界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤が好ましく挙げられ、アルキル硫酸塩化合物がより好ましく挙げられる。

[0027] 本開示に係る分散物は、上記分散剤として、水酸化カルシウム粒子の凝集抑制、及び、上記体積平均粒子径及び上記D90の範囲を容易に達成する観点から、スルホン酸基を有する分散剤を更に含有することが好ましく、スルホン酸基を有する重合体を更に含有することがより好ましい。

また、本開示に係る分散物中において、上記分散剤又は上記重合体におけるスルホン酸基の少なくとも一部又は全てが、スルホン酸塩基となってもよい。

上記スルホン酸基を有する重合体は、スルホン酸基又はスルホン酸塩基のいずれかを有していても、その両方を有していてもよいが、分散性の観点から、スルホン酸塩基を少なくとも有していることが好ましい。

また、上記スルホン酸塩基における塩としては、特に制限はないが、凝集

抑制性及び保存安定性の観点から、アルカリ金属塩又はアンモニウム塩であることが好ましく、アルカリ金属塩であることがより好ましい。

[0028] 更に、上記スルホン酸基を有する重合体は、水酸化カルシウム粒子の凝集抑制、及び、上記体積平均粒子径及び上記D90の範囲を容易に達成する観点から、カルボン酸基（カルボキシ基）を更に有することが好ましい。

すなわち、本開示に係る分散物は、上記分散剤として、水酸化カルシウム粒子の凝集抑制、及び、上記体積平均粒子径及び上記D90の範囲を容易に達成する観点から、スルホン酸基及びカルボン酸基を有する重合体を更に含有することが好ましい。

また、本開示に係る分散物中において、上記重合体におけるカルボン酸基の少なくとも一部又は全てが、カルボン酸塩基となってもよい。

[0029] 上記スルホン酸基及びカルボン酸基を有する重合体は、カルボン酸基又はカルボン酸塩基のいずれかを有していても、その両方を有していてもよい。

また、上記カルボン酸塩基における塩としては、特に制限はないが、凝集抑制性及び保存安定性の観点から、アルカリ金属塩又はアンモニウム塩であることが好ましく、アルカリ金属塩であることがより好ましい。

[0030] 上記スルホン酸基を有する重合体は、スルホン酸基を有する、スチレン系樹脂（スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体など）、アクリル樹脂（（メタ）アクリル酸メチルー（メタ）アクリル酸共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸など）、水溶性ウレタン樹脂、水溶性アクリルウレタン樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、セルロース誘導体、天然高分子等が挙げられる。

これらの中でも、上記重合体は、分散性の観点から、スルホン酸基を有するアクリル樹脂であることが好ましく、スルホン酸基を有する（メタ）アクリル酸又はその塩の共重合体であることがより好ましい。

[0031] また、上記スルホン酸基を有する重合体は、分散性の観点から、スルホン酸基を有する構成繰返し単位を有する重合体であることが好ましく、スルホン酸基を有する構成繰返し単位を有するアクリル樹脂であることがより

好ましく、スルホン酸基を有する構成繰返し単位とカルボン酸基を有する構成繰返し単位とを有するアクリル樹脂であることが更に好ましく、スルホン酸基を有する構成繰返し単位と（メタ）アクリル酸又はその塩より形成された構成繰返し単位とを有するアクリル樹脂であることが特に好ましい。

[0032] 上記スルホン酸基を有する重合体におけるスルホン酸基の含有量は、分散性の観点から、上記重合体の全質量に対し、3質量%～30質量%であることが好ましく、5質量%～25質量%であることがより好ましく、10質量%～20質量%であることが特に好ましい。

また、上記スルホン酸基を有する重合体におけるスルホン酸基の含有量は、水酸化カルシウム粒子の凝集抑制、及び、上記体積平均粒子径及び上記D90の範囲を容易に達成する観点から、上記重合体の全質量に対し、12質量%以上であることが好ましい。

なお、本開示における上記重合体におけるスルホン酸基の含有量とは、上記重合体の全質量に対し、上記重合体が有する全てのスルホン酸基及びスルホン酸塩基を $\text{—SO}_3\text{H}$ として換算した含有質量割合である。

[0033] 本開示において、分散剤におけるスルホン酸基の含有量は、下記に示す方法により測定及び算出するものとする。

分散剤試料100 μL を秤量し、硝酸5mLを添加する。これを石英容器にてマイクロウェーブ装置（Milestone General社製UltraWave）にて260℃で灰化する。これに純水を40mLとなるよう追加し、これを10倍に希釈したものを、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-OES、パーキンエルマー社製Optima7300DV）にて硫黄量を定量する。この量から分散剤中のスルホン酸基の含有量を計算し、分散剤全体の量で割ることで、スルホン酸基の含有量を算出する。

[0034] 上記スルホン酸基及びカルボン酸基を有する重合体におけるカルボン酸基の含有量は、分散性の観点から、上記重合体の全質量に対し、5質量%～3

0質量%であることが好ましく、10質量%～25質量%であることがより好ましく、15質量%～25質量%であることが特に好ましい。

また、上記スルホン酸基及びカルボン酸基を有する重合体におけるカルボン酸基の含有量は、水酸化カルシウム粒子の凝集抑制、及び、上記体積平均粒子径及び上記D90の範囲を容易に達成する観点から、上記重合体の全質量に対し、10質量%以上であることが好ましい。

なお、本開示における上記重合体におけるカルボン酸基の含有量とは、上記重合体の全質量に対し、上記重合体が有する全てのカルボン酸基及びカルボン酸塩基を —COOH として換算した含有質量割合である。

[0035] 本開示において、分散剤におけるカルボン酸基の含有量は、下記に示す方法により測定及び算出するものとする。

分散剤試料を固形分濃度3質量%となるよう純水で調整した後、 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pHを12.0まで引き上げる。その後 $200\text{ }\mu\text{L}$ ずつ 1 mol/L の塩酸を添加しながらpH値を記録(Mother Tool社製PH-230SD)し、図3に示すようなpH測定曲線を得る。

上記pH測定曲線から求めた下記EP1、及び、下記EP2を、以下の式に入れて、分散剤1g中におけるカルボン酸基の濃度(mg/g)を求め、これを分散剤におけるカルボン酸基の含有量(質量%)に変換する。

$$\text{分散剤 } 1\text{ g 中におけるカルボン酸基の濃度 (mg/g)} = (\text{EP2} - \text{EP1}) \times \text{FA1} \times \text{C1} \times \text{K1} / \text{SIZE}$$

EP1：第一終点滴定量 (mL)

EP2：第二終点滴定量 (mL)

FA1：滴定液のファクタ (1.004)

C1：濃度換算係数 (44 mg/mL)

K1：単位換算係数 (1)

SIZ E：試料採取量 (3g)

[0036] 上記スルホン酸基を有する重合体（又は上記分散剤）の重量平均分子量は、分散性の観点から、1,000以上であることが好ましく、2,000以上であることがより好ましく、3,000以上であることが更に好ましく、4,500以上であることが特に好ましい。また、上記重量平均分子量は、分散性の観点から、500,000以下であることが好ましく、300,000以下であることがより好ましく、200,000以下であることが更に好ましく、100,000以下であることが特に好ましい。

本開示における重合体の重量平均分子量（M_w）は、特に断りのない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定するものとする。

[0037] 上記スルホン酸基を有する重合体としては、市販品を用いることもでき、例えば、東亜合成（株）製アロンシリーズのA-6012、A-6017、A-6020、AK-6013；（株）日本触媒製アクアリックシリーズのGH-234、GL-246、GL-366、GH-004；等が挙げられる。

[0038] 上記分散剤は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

また、上記スルホン酸基を有する重合体は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

本開示に係る分散物における分散剤の含有量、好ましくはスルホン酸基を有する重合体の含有量は、分散性の観点から、分散物の全質量に対し、0.01質量%～50質量%であることが好ましく、0.02質量%～30質量%であることがより好ましく、0.05質量%～20質量%であることが更に好ましく、0.05質量%～10質量%であることが特に好ましい。

[0039] 本開示に係る分散物は、分散剤として、上記重合体以外の分散剤を含んでもよいが、上記重合体以外の分散剤の含有量は、分散性の観点から、質量比で、上記重合体の含有量よりも少ないことが好ましく、上記重合体の含有量の1/5未満であることがより好ましく、上記重合体以外の分散剤を含まないことが特に好ましい。

[0040] また、本開示に係る分散物は、上記以外のその他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては、特に制限はなく、用途に応じ適宜選択することができ、例えば、紫外線吸収剤、防腐剤、pH調整剤、消泡剤、界面活性剤、着色剤等の公知の添加剤を用いることができる。

[0041] <ナトリウムイオンの含有量>

また、本開示に係る分散物中のナトリウムイオンの含有量は、分散性、及び、保存安定性の観点から、上記分散物の全質量に対し、2,000ppm以下であることが好ましく、1,000ppm以下であることがより好ましく、750ppm以下であることが特に好ましい。

[0042] 本開示において、分散物中のナトリウムイオンの含有量は、下記に示す方法により測定及び算出するものとする。

分散物50μLを秤量し、ここに硝酸5mLを添加する。これを石英容器にてマイクロウェーブ装置(Milestone General社製UltraWave)にて260℃で灰化する。これに純水を50mLとなるよう追加し、ICP-OES(パーキンエルマー社製Optima7300DV)にてNa量を定量し、分散物におけるナトリウムイオンの含有量(単位:ppm)を算出する。

[0043] また、本開示に係る分散物は、分散性、及び、保存安定性の観点から、分散媒中に水酸化カルシウムが少なくとも溶解していることが好ましい。

本開示に係る分散物における分散媒中に溶解している水酸化カルシウムの濃度は、特に制限はないが、分散性、及び、保存安定性の観点から、飽和濃度の80質量%~100質量%であることが好ましく、飽和濃度の90質量%~100質量%であることがより好ましい。

[0044] (分散物の製造方法)

本開示に係る分散物の製造方法は、本開示に係る分散物を製造する方法であれば、特に制限はなく、例えば、フロー式反応装置を用いた分散物の製造方法であっても、バッチ法による分散物の製造方法であってもよいが、フロ

一式反応装置を用いた分散物の製造方法が好ましく挙げられる。

中でも、本開示に係る分散物を容易に製造する観点から、カルシウム塩化合物及び上記分散媒を含む溶液（以下、「カルシウム塩含有溶液」ともいう。）と、塩基性化合物、上記分散剤及び上記分散媒を含む溶液（以下、「塩基性化合物含有溶液」ともいう。）と、をフロー式反応装置により反応させる工程を含む方法であることが好ましい。

[0045] 本開示に係る分散物における水酸化カルシウム粒子の原料としては、カルシウム塩化合物及び塩基性化合物が好適に挙げられる。カルシウム塩化合物を塩基性化合物と反応させることで、水酸化カルシウムが容易に得られる。

カルシウム塩化合物としては、炭酸カルシウム、乳酸カルシウム、リン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、酢酸カルシウム、蟻酸カルシウム、硝酸カルシウムが挙げられる。これらの中でも、炭酸カルシウム、酢酸カルシウム、蟻酸カルシウム、又は、硝酸カルシウムが好適に挙げられ、酢酸カルシウムがより好適に挙げられる。

また、カルシウム塩化合物としては、水溶性カルシウム塩化合物であることが好ましい。本開示における水溶性カルシウム塩化合物とは、水への25℃における溶解度が1質量%以上の溶解性を有するものを意味する。

カルシウム塩含有溶液に含まれるカルシウム塩化合物の含有量は、特に制限はなく、得られる分散物における水酸化カルシウム粒子の量等を考慮し、適宜選択することができる。

[0046] カルシウム塩含有溶液に含まれる分散媒は、上述した分散媒であり、好ましい態様も同様である。

カルシウム塩含有溶液に含まれる分散媒の含有量は、特に制限はなく、塩基性化合物含有溶液における分散媒の量等を考慮し、適宜選択することができる。中でも、分散媒としては、水を含むことが好ましい。

また、カルシウム塩含有溶液は、上記分散剤を含んでいてもよい。分散剤の好ましい態様は、上述した分散剤と同様である。

カルシウム塩含有溶液に含まれる分散剤の含有量は、特に制限はなく、得

られる分散物における分散剤の量、塩基性化合物含有溶液における分散剤の量等を考慮し、適宜選択することができる。

[0047] 上記塩基性化合物としては、上記カルシウム塩化合物と反応し水酸化カルシウムを生成可能なものであれば、特に制限はないが、金属水酸化物が好ましく挙げられ、アルカリ金属水酸化物がより好ましく挙げられ、水酸化リチウムが特に好ましく挙げられる。

カルシウム塩含有溶液に含まれるカルシウム塩化合物の含有量は、特に制限はないが、上記カルシウム塩化合物 1 モル当量と反応し水酸化カルシウムを生成するために必要な塩基性化合物のモル当量に対し、0.8 倍モル当量～1.2 倍モル当量であることが好ましく、0.85 倍モル当量～1.15 倍モル当量であることがより好ましく、0.9 倍モル当量～1.1 倍モル当量であることが特に好ましい。

具体的には、例えば、酢酸カルシウム 1 モル当量には、水酸化リチウム 2 モル当量が反応し、水酸化カルシウムを生成する。

[0048] 塩基性化合物含有溶液に含まれる分散媒は、上述した分散媒であり、好ましい態様も同様である。

塩基性化合物含有溶液に含まれる分散媒の含有量は、特に制限はなく、カルシウム塩含有溶液における分散媒の量等を考慮し、適宜選択することができる。中でも、分散媒としては、水を含むことが好ましい。

また、塩基性化合物含有溶液に含まれる分散剤は、上述した分散剤であり、好ましい態様も同様である。

塩基性化合物含有溶液に含まれる分散剤の含有量は、特に制限はなく、得られる分散物における分散剤の量、及び、カルシウム塩含有溶液における分散剤の量等を考慮し、適宜選択することができる。

[0049] また、カルシウム塩含有溶液及び塩基性化合物含有溶液における各成分はそれぞれ、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0050] 本開示に係る分散物の製造方法は、カルシウム塩含有溶液と、塩基性化合物含有溶液とをフロー式反応装置により反応させることが好ましい。

フロー式反応装置としては、カルシウム塩含有溶液と塩基性化合物含有溶液とを送液しながら反応させる装置であれば、特に制限はないが、T字型ミキサーが好ましく挙げられる。

[0051] T字型ミキサー

T字型ミキサーは、T字管の構造体である。T字型ミキサーとしては、図1の実施形態のものが好適に用いられる。T字型ミキサーにおいて、T字型ミキサーが有する3つの開口部のうち、第1流路が接続される開口部は任意の1つである。また、第2流路が接続される接続部は、第1流路が接続される開口部を除く2つの開口部のうちいずれでもよい。また、第1流路と第2流路はそれぞれ、T字型ミキサーの互いに対向する開口部に接続されることが好ましい。

[0052] T字型ミキサーの材質に特に制限はなく、例えば、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）、テフロン（登録商標）、芳香族ポリエーテルケトン系樹脂、ステンレス、銅（又はその合金）、ニッケル（又はその合金）、チタン（又はその合金）、石英ガラス、ライムソーダガラスなどの材質からなるものを用いることができる。

T字型ミキサの開口部の断面形状に特に制限はなく、円形、楕円形その他、矩形、正方形等の多角形状であってもよい。ミキサー内部で液の滞留を生じにくくする観点から、T字型ミキサの管の断面形状は円形であることがより好ましい。

[0053] T字型ミキサーの開口部の等価直径は、混合性能、圧損等の観点から、0.1mm～5mmが好ましく、0.2mm～2mmがより好ましい。T字型ミキサーの3つの開口部の等価直径は同一でも異なってもよい。

等価直径（equivalent diameter）は、相当（直）径とも呼ばれ、機械工学の分野で用いられる用語である。任意の管内断面形状の配管若しくは流路、又は、開口部に対し等価な円管を想定するとき、その等価円管の管内断面の直径を等価直径という。例えば、（社）日本機械学会編「機械工学事典」1997年、丸善（株）を参照することができる。

[0054] 本開示に用いることができるT字型ミキサーの市販品としては、例えば、ユニオン・ティー（Swagelok社製）、ロー・デット・ボリウム型ユニオン・ティー（Swagelok社製）、ティーユニオン（Upchurch社製）、3方ジョイント（東京理化機械（株）製）、マイクロボリウムコネクタ（VICI社製）、及び、ナノボリウムフィッティング（VICI社製）を挙げることができる。

[0055] <分散物の用途>

本開示に係る分散物は、水酸化カルシウムを使用する種々の用途に用いることができ、例えば、コンクリート、モルタル、漆喰等の建築材料の補強材、酸性化した河川や土壌の中和剤、凝集剤、排ガス中の硫黄酸化物の除去剤、カルシウム硬度を調整する水質調整剤、水性インキ、脱臭剤、塗料、セメント混和剤、工作機械用の腐食防止剤、抗菌剤、潤滑剤、及び、難燃化充填剤等に用いられる。

中でも、建築材料の補強材に好適に用いることができ、コンクリートの補強材により好適に用いることができる。

[0056] （建築材料の補強材）

本開示に係る建築材料の補強材は、本開示に係る分散物を含有する。

上記建築材料としては、コンクリート、モルタル、漆喰等が挙げられ、コンクリートが好ましく挙げられる。すなわち、本開示に係る建築材料の補強材は、コンクリートの補強材であることが好ましい。

本開示に係る建築材料の補強材は、アルカリ金属ケイ酸塩を更に含有していてもよい。また、任意で、アルカリ金属源、酸、着色剤、充填材、水、溶剤等を更に含有していてもよい。また、建築材料の補強時において、本開示に係る分散物（本開示に係る建築材料の補強材）と、アルカリ金属ケイ酸塩とを逐次、あるいは交互に使用してもよい。

[0057] 本開示に用いることができるアルカリ金属ケイ酸塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属のカチオン成分と、オルトケイ酸アニオン（ SiO_4^{4-} ）、メタケイ酸アニオン（ SiO_3^{2-} ）、メタニケイ酸（

$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ）、ケイ酸（ SiO_2 ）単位が複数個連結してアニオン種を形成したものとを組み合わせたアルカリ金属ケイ酸塩が挙げられる。

本開示にかかる建築材料の補強材は、シラン系絶縁材を更に含有してもよい。

また、任意で、アルカリ金属源、酸、着色剤、充填材、水、溶剤等を更に含有してもよい。本開示に用いることができるシラン系絶縁材としては、アルキルアルコキシシラン、アルキルアルコキシシロキサン、イソブチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、低粘性のプロピルエトキシシロキサン、又はこれら二種以上を含有するもの、あるいはこれらの縮合物を採用することができる。また、場合によりアミノ基を有する化合物、例えば、アミノシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、または使用されるシラン系と混和可能であるアミノアルコール、ジエチルアミノエタノールと混合して、長鎖のカルボン酸、又は、上記カルボン酸のカルシウム塩若しくはマグネシウム塩、ジノニルナフタリンスルホン酸カルシウムと混合して、場合によりその他の成分（例えば水、溶剤または加工助剤）を付与又は添加したものを含有させることにより、絶縁剤として採用することができる。更に、これらの成分を良好に混合若しくは一緒に攪拌することによって、オルガノシラン又はオルガノシロキサンその他成分を含有するものを採用することができる。

また、建築材料の補強時において、本開示に係る分散物（本開示に係る建築材料の補強材）と、シラン系絶縁材とを逐次、あるいは交互に使用してもよい。

[0058] 本開示に係る建築材料の補強材を用い、建築材料を補強する方法としては、特に制限はないが、一例として、建築材料表面に対して、アルカリ金属ケイ酸塩及び水を含む第一の組成物を供給する第一工程と、コンクリート表面に対して、本開示に係る建築材料の補強材（第二の組成物）を供給する第二工程と、を含む方法が好ましく挙げられる。このように、水酸化カルシウムを含有しない第一の組成物と、水酸化カルシウム粒子を含有する本開示に係

る建築材料の補強材（第二の組成物）とを建築材料表面に供給することで、高い強度を有する建築材料表面が得られる。

[0059] ー第一工程ー

第一工程では、建築材料表面に対して、アルカリ金属ケイ酸塩及び水を含む第一の組成物と供給する。第一の組成物の調製方法は、特に限定されないが、アルカリ金属ケイ酸塩を、水によって希釈してよく攪拌する方法が挙げられる。

建築材料表面への供給方法は、適用する対象に併せて適宜変更可能であり、表面への塗布であっても、クラック等への注入であってもよい。塗布の場合、第一の組成物を、噴霧器、刷毛、ローラー等（施工場所状況により選択）にて塗布し建築材料の表面に浸透させる。注入の場合、注射器等の付圧手段を用いて、クラック内に注入する。

[0060] ー第二工程ー

第二工程では、建築材料表面に対して、本開示に係る建築材料の補強材（第二の組成物）を供給する。

また、第二工程に用いる本開示に係る建築材料の補強材は、アルカリ金属ケイ酸塩を更に含むことが好ましい。第二工程においてあらかじめアルカリ金属ケイ酸塩と混合して使用することによって、より高い施工効果を発揮することができる。

このように、2工程からなる補強方法の他に、本開示に係る分散物を第一工程で浸透させ、更に、アルカリ金属ケイ酸塩及び水を含む組成物を第二工程で浸透させる方法；本開示に係る分散物を第一工程で浸透させ、更に、水を含む組成物を第二工程で浸透させる方法；シラン系絶縁材と水とを含む組成物を第二工程で浸透させる方法などが好ましく挙げられる。

実施例

[0061] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例において、「%」、「部」とは、特に断りのない限り、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。

[0062] ＜フロー式反応システムの構築＞

図1に示す構成のフロー式反応システム100を構築した。

図1中、1は第1流路、2は第2流路、3は合流領域、3aはT字型ミキサー、4は反応流路、5はカルシウム塩含有溶液導入手段（シリンジポンプ）、6は塩基性化合物含有溶液導入手段（シリンジポンプ）、7は回収容器、8は加熱領域、9は冷却領域、及びPは圧力計をそれぞれ示す。

[0063] 第1流路1、第2流路2、及び反応流路4として、SUS316製チューブを用いた。カルシウム塩含有溶液導入手段5及び塩基性化合物含有溶液導入手段6として、シリンジポンプ（HARVARD社製 PHD ULTRA）を用い、各シリンジポンプに、カルシウム塩含有水溶液が入ったシリンジ（容積100mL）及び塩基性化合物含有水溶液が入ったシリンジ（容積100mL）をそれぞれ装着する構成とした。

[0064] カルシウム塩含有溶液が入ったシリンジの先端を、外径1/8インチ（1n）（3.18mm）及び内径2.17mmの第1流路に接続した。また、塩基性化合物含有溶液が入ったシリンジの先端を、外径1/8in（3.18mm）及び内径2.17mmの第2流路に接続した。第2流路2には圧力計Pを設置し、送液中の流路内の圧力を測定できるようにした。

第1流路1のうち下流側領域は、長さ50cm、外径1/16in（1.59mm）、内径1mmの管をコイル状に巻いた構造とし、加熱領域8内に配設した。加熱領域8は、本実施例ではオイルバスである。また、第2流路2のうち下流側領域も同様に、長さ50cm、外径1/16in（1.59mm）、内径1mmの管をコイル状に巻いた構造とし、加熱領域8内に配設した。

第1流路1及び第2流路2の下流側末端に内径0.5mmのT字型ミキサー3a（Upchurch社製）を設置し、カルシウム塩含有溶液及び塩基性化合物含有溶液が正面衝突するように、各流路とT字型ミキサー（商品名：ティーユニオン、Upchurch社製）の開口部（A及びB）とを接続した。T字型ミキサー残りの開口部Oを、コイル状に巻いた長さ2m、外径1

／8 I n (3 . 1 8 m m) 、内径 2 . 1 7 m m の流路に接続してこの流路を加熱領域 8 (オイルバス (2 5 ° C)) 内に設置し、更にその下流に、コイル状に巻いた長さ 1 m 、外径 1 ／8 I n (3 . 1 8 m m) 、内径 2 . 1 7 m m の流路を接続し、冷却領域 9 内に設置した。冷却領域 9 の下流に回収容器 7 を設置し、反応液を回収する構成とした。

[0065] < X 線小角散乱法による体積平均粒子径及び D 9 0 の測定方法 >

各実施例及び比較例の分散物について、原液 (分散物自体) を B R U K E R 社製小角 X 線散乱装置 N A N O S T A R にて測定した。測定データの解析として、超純水をブランク液として測定し、測定結果からバックグラウンドとして差し引いた。

また、粒度分布は、最大エントロピー法により算出した。

体積平均粒子径は、得られたデータの算術平均粒子径 (M V) とした。

また、D 9 0 は、粒子径の体積比積算値 9 0 % での粒子径とした。

具体例として、実施例 1 の測定データ (粒度分布) を、図 2 に示す。図 2 の縦軸は、粒子の体積比率を表し、図 2 の横軸は、粒子の粒子径を表す。

[0066] < 分散剤におけるスルホン酸基の含有量の測定方法 >

分散剤試料 1 0 0 μ L を秤量し、硝酸 5 m L を添加した。これを石英容器にてマイクロウェーブ装置 (M i l e s t o n e G e n e r a l 社製 U l t r a W a v e) にて 2 6 0 ° C で灰化した。これに純水を 4 0 m L となるよう追加し、これを 1 0 倍に希釈したものを、I C P - O E S (パーキンエルマー社製 O p t i m a 7 3 0 0 D V) にて硫黄量を定量した。この量から分散剤中のスルホン酸基の含有量を計算し、分散剤全体の量で割ることで、スルホン酸基の含有量を算出した。

[0067] < 分散剤におけるカルボン酸基の含有量の測定方法 >

分散剤試料を固形分濃度 3 質量 % となるよう純水で調整した後、1 m o l / L の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、p H を 1 2 . 0 まで引き上げた。その後 2 0 0 μ L ずつ 1 N (= m o l / L) の塩酸を添加しながら p H 値を記録 (M o t h e r T o o l 社製 P H - 2 3 0 S D) し、図 3 に示す曲線

を得た。図3の縦軸は、試料のpHを表し、図3の横軸は、塩酸の添加量を表す。

図3に示す曲線から求めたEP1、EP2を、以下の式に入れて、分散剤1g中におけるカルボン酸基の濃度(mg/g)を求め、これを分散剤におけるカルボン酸基の含有量(質量%)に変換した。

$$\text{分散剤 1 g 中におけるカルボン酸基の濃度 (mg/g)} = (\text{EP2} - \text{EP1}) \times \text{FA1} \times \text{C1} \times \text{K1} / \text{SIZE}$$

EP1：第一終点滴定量 (mL)

EP2：第二終点滴定量 (mL)

FA1：滴定液のファクタ (1.004)

C1：濃度換算係数 (44 mg/mL)

K1：単位換算係数 (1)

SIZE：試料採取量 (3 g)

[0068] <ナトリウムイオンの含有量 (Na濃度) の測定方法>

分散物50μLを秤量し、ここに硝酸5mLを添加した。これを石英容器にてマイクロウェーブ装置 (Milestone General社製UltraWave) にて260℃で灰化した。これに純水を50mLとなるよう追加し、ICP-OES (パーキンエルマー社製Optima7300DV) にてNa量を定量し、分散物におけるナトリウムイオンの含有量 (Na濃度、単位：ppm) を算出した。

[0069] (実施例1)

酢酸カルシウム及び分散剤 (スルホン酸ナトリウム塩基 ($-\text{SO}_3\text{Na}$) を有するアクリル酸共重合体、東亜合成 (株) 製A-6012、Mw: 10,000) を溶媒に溶解させて酢酸カルシウム溶液 (酢酸カルシウム濃度0.114mol/L、分散剤濃度2.0質量%) を調製した。また、水酸化リチウム及び分散剤を溶媒に溶解させて水酸化リチウム溶液 (水酸化リチウム濃度0.226mol/L) を調製した。

上記酢酸カルシウム水溶液100mL及び水酸化ナトリウム水溶液100

mLを、それぞれガラス製シリンジ（容積100mL）に充填し、図1に示すフロー式反応システムのシリンジポンプにセットした。各液をそれぞれ2.5mL/minで送液した。このフロー式反応系において、加熱領域8の温度は25℃とした。反応流路を通過してきた液（分散粒子1を含む分散物）を回収容器（容積250mLのポリエチレン容器）に100mL回収した。分散物中、分散粒子1（水酸化カルシウム粒子）の含有量は、0.42質量%であった。

[0070]（比較例1）

水酸化カルシウム粒子（有限会社井上満吉商店製M-300、粒径5μm）を含有量が0.42質量%、及び、A-6012の含有量が2質量%となるように水に添加し、合計0.7質量部を、マイクロチューブ（T334-5SPR、1.5mL、アズワン（株）製）に入れた。ここに更にジルコニアビーズ（（株）ニッカトー製YTZ-0.3、0.3mm径）を0.3質量部添加し、デルタミキサー（（株）タイテック製Se-08）にて2,800rpmで8時間振盪した。ここからジルコニアビーズを取り除き、比較例1の分散物を得た。

[0071]（実施例2～実施例22、及び、比較例2～比較例13）

表1に記載のように、各成分及びその量を変更した以外は、実施例1と同様にして、水酸化カルシウム粒子の分散物を得た。

[0072]（実施例23）

ーバッチ合成による水酸化カルシウム粒子含有分散物の作製方法ー

酢酸カルシウム及び分散剤（スルホン酸ナトリウム塩基（ $-\text{SO}_3\text{Na}$ ）を有するアクリル酸共重合体、東亜合成（株）製A-6012、 $M_w: 10,000$ ）を溶媒に溶解させて酢酸カルシウム溶液（酢酸カルシウム濃度0.114mol/L、分散剤濃度2.0質量%）を調製した。また、水酸化リチウム及び分散剤を溶媒に溶解させて水酸化リチウム溶液（水酸化リチウム濃度0.226mol/L）を調製した。

上記酢酸カルシウム水溶液のうち、50mLを、スターラーにて攪拌しな

がら、水酸化ナトリウム水溶液 50 mL を 10 秒かけて添加したのち、更に 5 分間攪拌し、分散液 100 mL を得た。

[0073] (実施例 24)

実施例 5 の分散物を 5 g 用意し、ここに、50 質量%量 (2.5 g) のアセトンを追加したところ、白濁 (凝集) した。この液をアズワン (株) 製遠心分離機 CN-2060 にて、遠心分離 (3,000 rpm (revolutions per minute) × 4 min) し、上澄み廃却した後、純水を水酸化カルシウム粒子の含有量が 0.42 質量%となるように添加し、スターラーにて攪拌し、再分散した。

[0074] (実施例 25)

実施例 24 の分散物を 5 g 用意し、ここに、50 質量%量 (2.5 g) のアセトンを追加したところ、白濁 (凝集) した。この液をアズワン (株) 製遠心分離機 CN-2060 にて、遠心分離 (3,000 rpm × 4 min) し、上澄み廃却した後、純水を水酸化カルシウム粒子の含有量が 0.42 質量%となるように添加し、スターラーにて攪拌し、再分散した。

[0075] <分散物における水酸化カルシウム粒子の分散性評価>

最初に目視により、得られた分散物における沈殿の有無を観察し、以下の基準で分散性を評価した。

A : 沈殿無く、目視で透明

B : 沈殿無く、目視で白濁

沈殿 : 沈殿物あり

[0076]

[表1]

	分散媒	水酸化カルシウム粒子の含有量 (質量%)	分散剤の種類	分散剤の含有量 (質量%)	水酸化カルシウム粒子の体積平均粒子径 (nm)	水酸化カルシウム粒子のD90 (nm)	分散性 (目視)	遠心操作	Na 濃度 (ppm)
実施例1	水	0.42	A-6012	2	3.8	4.9	A	~	1,420
比較例1	水	0.42	A-6012	2	>100	>100	沈殿	-	-
比較例2	水	0.42	-	-	>100	>100	沈殿	-	-
比較例3	水	0.42	PVA	2	>100	>100	沈殿	-	-
比較例4	水	0.42	ゼラチン	2	>100	>100	沈殿	-	-
比較例5	水	0.42	SDS	2	>100	>100	沈殿	-	-
実施例2	水	0.42	A-6012	0.2	30	65	B	-	-
比較例6	水	0.84	A-6012	2	>100	>100	沈殿	-	-
実施例3	水	0.84	A-6012	4	4.0	5.5	A	-	-
比較例7	水	1.26	A-6012	6	>100	>100	沈殿	-	-
実施例4	水/EG =50:50	2.1	A-6012	4	40	76	B	-	-
実施例5	水/EG =50:50	2.1	A-6012	10	3.7	5.0	A	-	-
比較例8	水/EG =70:30	2.1	A-6012	10	>100	>100	沈殿	-	-
実施例6	水/EG =70:30	1.26	A-6012	6	3.7	4.8	A	-	-
実施例7	水	0.42	A-6020	2	28	58	B	-	-
実施例8	水	0.42	AK-6013	2	4.0	5.3	A	-	-
実施例9	水	0.84	AK-6013	4	4.1	5.8	A	-	-
実施例10	水	1.26	AK-6013	6	29	67	B	-	-
実施例11	水	0.42	A-6017	2	3.7	5.1	A	-	-
実施例12	水	0.84	A-6017	4	3.9	5.2	A	-	-
実施例13	水	1.26	A-6017	6	35	71	B	-	-
実施例14	水	0.42	GH-234	2	3.8	6.0	A	-	-
実施例15	水	0.84	GH-234	4	30	76	B	-	-
実施例16	水	0.42	GL-246	2	42	80	B	-	-
実施例17	水	0.42	GL-366	2	3.9	4.8	A	-	-
実施例18	水	0.84	GL-366	4	4.0	4.8	A	-	-
実施例19	水	1.26	GL-366	6	4.5	5.5	A	-	-
実施例20	水	0.42	GH-004	2	4.0	5.0	A	-	-
実施例21	水	0.84	GH-004	4	4.0	5.3	A	-	-
実施例22	水	1.26	GH-004	6	4.2	7.0	A	-	-
比較例9	水	0.84	A-6020	4	>100	>100	沈殿	-	-
比較例10	水	1.26	A-6020	6	>100	>100	沈殿	-	-
比較例11	水	1.26	GH-234	6	>100	>100	沈殿	-	-
比較例12	水	0.84	GL-246	4	>100	>100	沈殿	-	-
比較例13	水	1.26	GL-246	6	>100	>100	沈殿	-	-
実施例23	水	0.42	A-6012	2	4.0	5.1	A	-	-
実施例24	水	0.42	A-6012	-	3.5	4.5	A	あり	610
実施例25	水	0.42	A-6012	-	3.5	4.7	A	あり	330

[0077] 上述した以外の、表 1 に記載の略称の詳細を以下に示す。

E G : エチレングリコール

ゼラチン : 富士フィルム和光純薬 (株) 製、品番 0 7 7 - 0 3 1 5 5

P V A : ポリビニルアルコール、東京化成工業 (株) 製、製品コード P O
4 6 9

S D S : ドデシル硫酸ナトリウム、富士フィルム和光純薬 (株) 製、品番
1 9 2 - 1 4 0 4 2

[0078] また、表 2 に他の分散剤の詳細を示す。

[0079] [表2]

分散剤					
種類	ブランド名	メーカー名	分子量	スルホン 酸基の 含有量 (質量%)	カルボン 酸基の 含有量 (質量%)
A-6012	アロン	東亜合成(株)	10,000	15	12.8
A-6020	アロン	東亜合成(株)	10,000	23	8.8
AK-6013	アロン	東亜合成(株)	4,000	15	16.1
A-6017	アロン	東亜合成(株)	6,000	5.1	20.5
GH-234	アクアリック	(株)日本触媒	140,000	23	13.0
GL-246	アクアリック	(株)日本触媒	3,000	10	17.2
GL-366	アクアリック	(株)日本触媒	6,000	14	15.5
GH-004	アクアリック	(株)日本触媒	20,000	21	16.2

[0080] 表 1 に示すように、実施例で得られた本開示に係る分散物は、従来の水酸化カルシウム粒子の分散物に比較して、水酸化カルシウム粒子の分散性に優れているものである。

また、本開示に係る分散物は、含有する水酸化カルシウム粒子の体積平均粒子径及び D 9 0 が十分小さく、かつ分散性に優れるため、種々の物質への浸透性に優れ、例えば、コンクリートの補強材に用いた場合、コンクリート

内部へより浸透することができ、好適であると考えられる。

[0081] 2019年5月23日に出願された日本国特許出願2019-096562号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

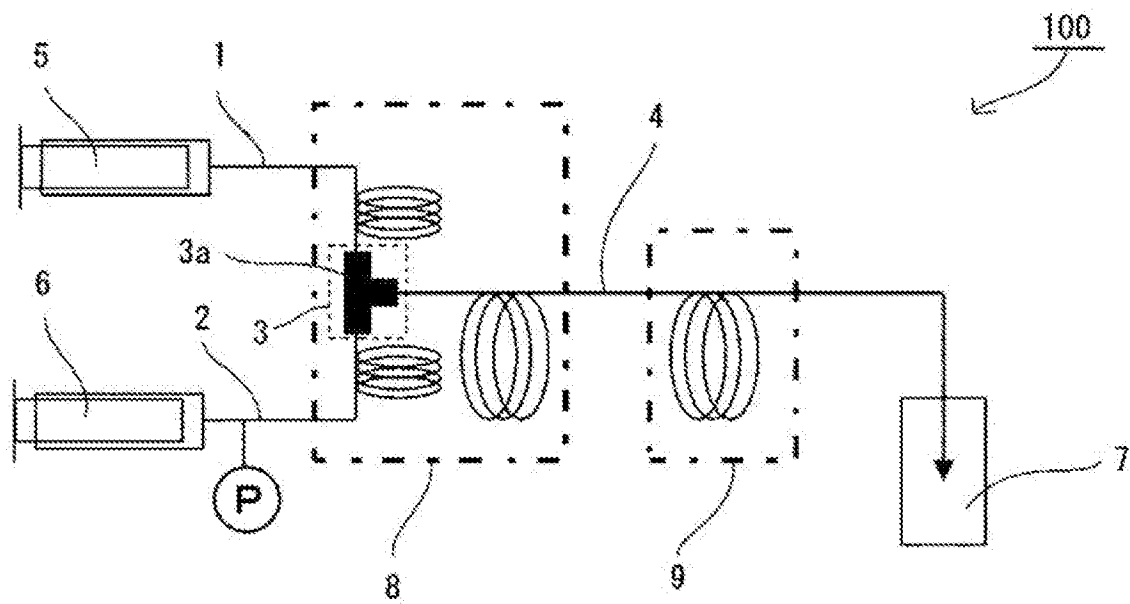
本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

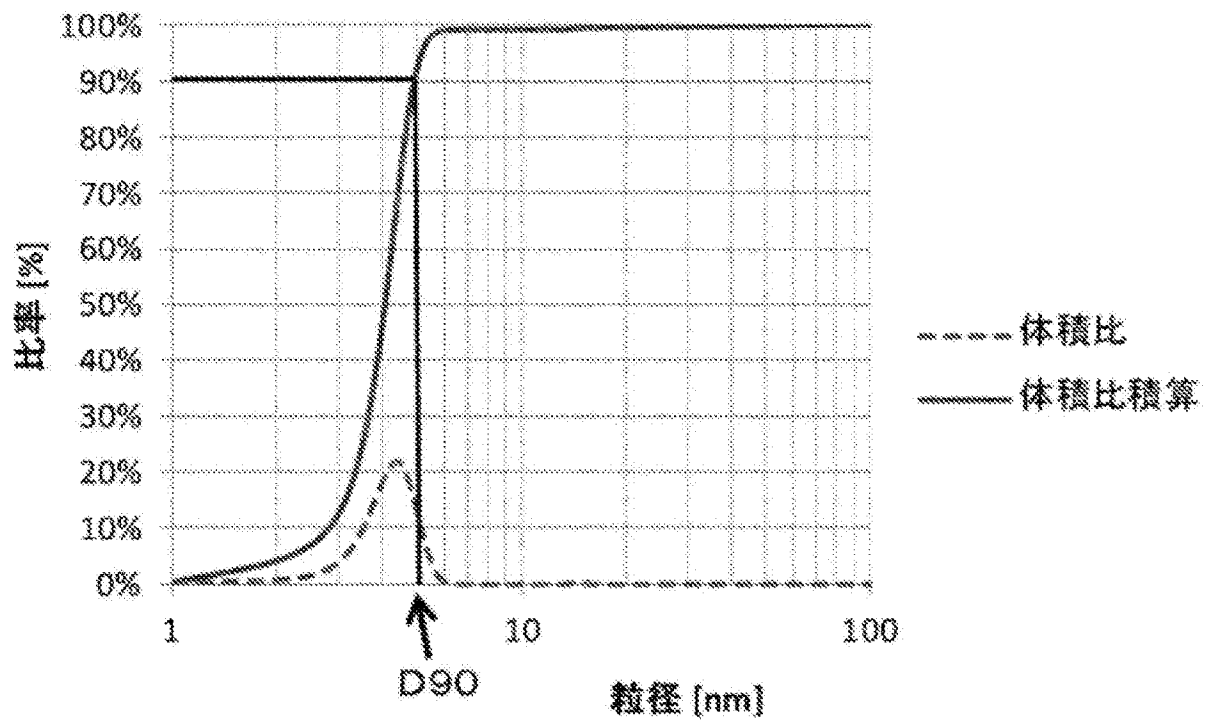
- [請求項1] X線小角散乱法で測定した分散物中での体積平均粒子径が1 nm～50 nmであり、かつX線小角散乱法で測定した分散物中での粒度分布において小径側から累積90体積%となる粒子径D₉₀が100 nm以下である水酸化カルシウム粒子、及び、分散媒を含有する分散物。
- [請求項2] 前記水酸化カルシウム粒子の前記体積平均粒子径が1 nm～20 nmであり、かつ前記D₉₀が50 nm以下である請求項1に記載の分散物。
- [請求項3] スルホン酸基を有する重合体を更に含有する請求項1又は請求項2に記載の分散物。
- [請求項4] 前記重合体が、カルボン酸基を更に有する請求項3に記載の分散物。
- [請求項5] 前記重合体の重量平均分子量が、3,000以上である請求項3又は請求項4に記載の分散物。
- [請求項6] 前記重合体におけるスルホン酸基の含有量が、前記重合体の全質量に対し、12質量%以上である請求項3～請求項5のいずれか1項に記載の分散物。
- [請求項7] 前記重合体におけるカルボン酸基の含有量が、前記重合体の全質量に対し、10質量%以上である請求項4に記載の分散物。
- [請求項8] 前記重合体の含有量が、前記分散物の全質量に対し、0.05質量%～10質量%である請求項3～請求項7のいずれか1項に記載の分散物。
- [請求項9] 前記水酸化カルシウム粒子の含有量が、前記分散物の全質量に対し、0.18質量%～10質量%である請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の分散物。
- [請求項10] 前記分散媒が、水、又は、水とエチレングリコールとの混合物である請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の分散物。

- [請求項11] 前記分散物中のナトリウムイオンの含有量が、前記分散物の全質量に対し、1,000ppm以下である請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の分散物。
- [請求項12] 請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の分散物を含有する建築材料の補強材。
- [請求項13] コンクリートの補強材である請求項12に記載の建築材料の補強材。

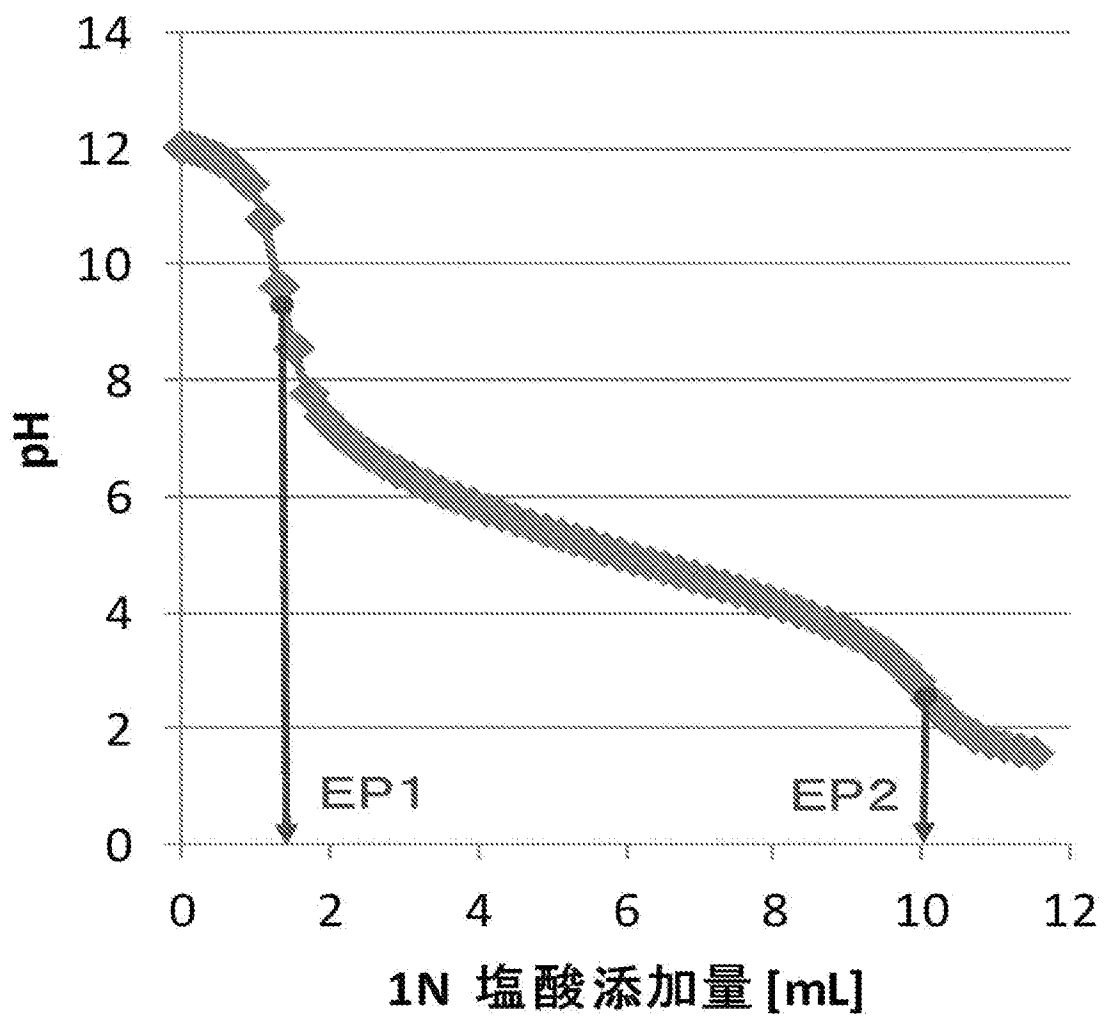
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/018680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01F7/16(2006.01)i, C04B41/65(2006.01)i, E04G23/02(2006.01)i
 FI: C04B41/65, E04G23/02A, E04G23/02D, C01F7/16

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)

Int.Cl. C01F7/16, C04B41/65, E04G23/02

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	NANNI, A. et al., Ca(OH) ₂ nanoparticles from W/O microemulsions., Langmuir, 2003.02.04, vol. 19, no. 3, pp. 933-938, abstract, p. 935, ll. 12, 13, fig. 5	1-2, 9-11 1-13
X	CN 104291371 A (YANG, F.) 21.01.2015 (2015-01-21), example 3	1, 9-11
Y	JP 2011-26572 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 10.02.2011 (2011-02-10), claim 1, paragraphs [0040]-[0043], table 1	1-13
Y	JP 2013-1597 A (TAKENAKA CORPORATION) 07.01.2013 (2013-01-07), paragraphs [0013], [0014]	1-13
Y	US 2018/0264403 A1 (GRAYMONT INC.) 20.09.2018 (2018-09-20), paragraphs [0015]-[0018]	1-13
Y	JP 2007-326728 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 20.12.2007 (2007-12-20), paragraphs [0020], [0027], [0031]	4-8



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
08.07.2020

Date of mailing of the international search report
21.07.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/018680

CN 104291371 A	21.01.2015	(Family: none)
JP 2011-26572 A	10.02.2011	US 2013/0084137 A1 claim 1, paragraphs [0079]-[0103], [0116], table 1 WO 2011/161978 A1 EP 2586846 A1 CN 102959046 A
JP 2013-1597 A	07.01.2013	(Family: none)
US 2018/0264403 A1	20.09.2018	CN 110545908 A
JP 2007-326728 A	20.12.2007	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01F 7/16(2006.01)i; C04B 41/65(2006.01)i; E04G 23/02(2006.01)i FI: C04B41/65; E04G23/02 A; E04G23/02 D; C01F7/16														
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）） C01F7/16; C04B41/65; E04G23/02														
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 <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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020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	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (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												
X	NANNI A et al., Ca(OH) ₂ Nanoparticles from W/O Microemulsions., Langmuir, 2003.02.04, Vol.19 No.3, Page.933-938 要約, 935頁12-13行, 図5	1-2, 9-11												
Y		1-13												
X	CN 104291371 A (YANG F) 21.01.2015 (2015-01-21) 実施例3	1, 9-11												
Y	JP 2011-26572 A (電気化学工業株式会社) 10.02.2011 (2011-02-10) 請求項1, [0040] - [0043], 表1	1-13												
Y	JP 2013-1597 A (株式会社竹中工務店) 07.01.2013 (2013-01-07) [0013] - [0014]	1-13												
Y	US 2018/0264403 A1 (GRAYMONT Inc.,) 20.09.2018 (2018-09-20) [0015] - [0018]	1-13												
Y	JP 2007-326728 A (住友大阪セメント株式会社) 20.12.2007 (2007-12-20) [0020], [0027], [0031]	4-8												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
国際調査を完了した日 08.07.2020	国際調査報告の発送日 21.07.2020													
名称及びあて先 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	権限のある職員（特許庁審査官） 小川 武 4T 9270 電話番号 03-3581-1101 内線 3465													

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/JP2020/018680

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	104291371	A	21.01.2015	(ファミリーなし)	
JP	2011-26572	A	10.02.2011	US 2013/0084137 A1	
				請求項1, [0079] –	
				[0103], [011	
				6], 表1	
				WO 2011/161978 A1	
				EP 2586846 A1	
				CN 102959046 A	
JP	2013-1597	A	07.01.2013	(ファミリーなし)	
US	2018/0264403	A1	20.09.2018	CN 110545908	A
JP	2007-326728	A	20.12.2007	(ファミリーなし)	