

(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
2018年3月29日(29.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/056124 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 16/02 (2006.01) **C04B 28/02** (2006.01)
C04B 24/06 (2006.01) **E04C 2/04** (2006.01)
C04B 24/18 (2006.01) **E04C 5/07** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/032935

(22) 国際出願日: 2017年9月12日(12.09.2017)

(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 2016-185253 2016年9月23日(23.09.2016) JP
特願 2016-185519 2016年9月23日(23.09.2016) JP

(71) 出願人: 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 横山 茂輝 (YOKOYAMA, Shigeki); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 田上 歩 (TAGAMI, Ayumu); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング 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, 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, 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, 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: ADDITIVE FOR CEMENT COMPOSITION AND AND CEMENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: セメント組成物用添加剤及びセメント組成物

(57) Abstract: The present invention is an additive for a cement composition, said additive containing a powdered cellulose, and addressing the problem of providing an additive for a cement composition that can prepare a cement composition in which additive cellulose can be uniformly dispersed in the cement matrix and thickening can be suppressed, said additive being capable of producing a cement structure having low shrinkage strain (that is, a large reinforcing effect) and a smooth and uniform texture.

(57) 要約: 添加剤であるセルロースがセメントマトリックス中に均一に分散して、増粘を抑制可能なセメント組成物を調製可能であり、収縮ひずみが少なく(即ち、補強効果が大い)、きめ細やかな、かつ、均一な質感のセメント構造物を製造可能なセメント組成物用添加剤を提供することを課題とし、粉末状セルロースを含有するセメント組成物用添加剤である。



WO 2018/056124 A1

明 細 書

発明の名称：セメント組成物用添加剤及びセメント組成物

技術分野

[0001] 本発明は、セメント組成物用添加剤及びセメント組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、コンクリートの強度や耐久性を向上する目的で、セメント組成物を調製する際に繊維状物を配合することが知られている。例えば、特許文献1には、繊維強化複合材料として、各種の樹種から得られるセルロースを漂白した漂白セルロースと、そのまま用いた未漂白セルロースと、のブレンドをセメント中に配合した複合材料が提案されている。

[0003] また、特許文献2には、金属繊維、炭素繊維、アラミド繊維等の高張力繊維をセメントに加えたモルタル組成物が提案されている。さらに、特許文献3には、セルロース系繊維であるセルロースナノファイバーを含有する特定のセメント用混和剤を用いることにより、セメント成形体の強度を向上することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2006-518323号公報

特許文献2：特開2014-019588号公報

特許文献3：特開2015-155357号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] これら繊維の中でも、特に経済性や入手容易性の観点から、セルロース系繊維を、セメント組成物に用いることが望まれている。

[0006] しかしながら、特許文献1、3に開示された材料では、アルカリ性を示すセメント組成物中に、セルロース繊維を繊維形状のまま配合するので、セルロース繊維が加水分解され易い。そのため、期待される補強効果が得られな

いという問題がある。また、繊維が均一にセメントマトリックス中に分散され難く、セメント組成物中の他の成分と共存性が悪いため、増粘性を示し易い。そのため、ワーカビリティが悪化して施工性が悪化するという問題がある。

[0007] そこで本発明では、添加剤であるセルロースがセメントマトリックス中に均一に分散して、増粘を抑制可能なセメント組成物を調製可能であり、収縮ひずみが少なく（即ち、補強効果が大きい）、きめ細やかな、かつ、均一な質感のセメント構造物を製造可能なセメント組成物用添加剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、粒状物である粉末状セルロースを含有するセメント組成物用添加剤が、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明者らは、下記の〔１〕～〔１２〕を提供する。

〔１〕粉末状セルロース（以下、本明細書中「（Ｂ）成分」ともいう）を含有するセメント組成物用添加剤。

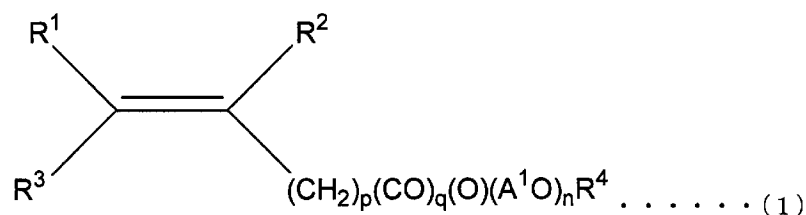
〔２〕前記粉末状セルロースの平均重合度が、３００～３０００である上記〔１〕に記載のセメント組成物用添加剤。

〔３〕前記粉末状セルロースのアルカリ溶出率が、０．１～１２．０％である上記〔１〕又は〔２〕に記載のセメント組成物用添加剤。

〔４〕下記一般式（１）で表される単量体（本明細書中「オキシアルキレン基含有不飽和単量体」ともいう）に由来する構成単位（Ⅰ）、下記一般式（２）で表される単量体（本明細書中「カルボン酸若しくはその塩又は酸無水物含有不飽和単量体」ともいう）に由来する構成単位（ⅠⅠ）、及び下記一般式（３）で表される単量体（本明細書中「エステル基含有不飽和単量体」ともいう）に由来する構成単位（ⅠⅠⅠ）からなる群から選択される少なくとも２種の構成単位を有する共重合体（本明細書中、「（Ａ）成分」ともいう）と、前記粉末状セルロースと、を含有する上記〔１〕～〔３〕のいずれ

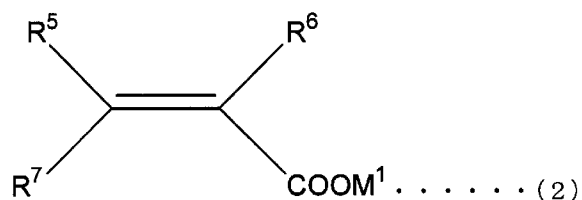
かに記載のセメント組成物用添加剤。

[化1]



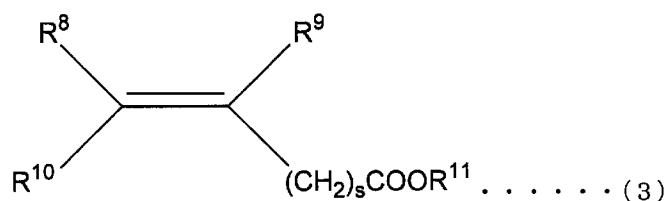
(前記一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。 p は、0～2の整数を表し、 q は、0又は1を表す。 A^1O は、同一若しくは異なってもよい、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表す。 n は、1～300の整数を表す。 R^4 は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。)

[化2]



(前記一般式(2)中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、 $-\text{CH}_3$ 又は $-(\text{CH}_2)_r\text{COOM}^2$ を表す。但し、 $-(\text{CH}_2)_r\text{COOM}^2$ は、互いに $-\text{COOM}^1$ 又は他の $-(\text{CH}_2)_r\text{COOM}^2$ と無水物を形成していてもよく、無水物を形成する場合は M^1 、 M^2 は存在しない。 M^1 及び M^2 は、同一若しくは異なってもよい、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基を表す。 r は0～2の整数を表す。)

[化3]



(前記一般式(3)中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素

原子数 1～3 のアルキル基を表す。R¹¹は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素原子数 1～4 の炭化水素基を表す。s は、0～2 の整数を表す。）

〔5〕前記共重合体が、前記構成単位（Ⅰ）及び前記構成単位（ⅠⅠ）を有する共重合体（A 1）、並びに前記構成単位（Ⅰ）、前記構成単位（ⅠⅠ）及び前記構成単位（ⅠⅠⅠ）を有する共重合体（A 2）の少なくともいずれかである上記〔4〕に記載のセメント組成物用添加剤。

〔6〕前記共重合体の添加率が、添加するセメントの全重量に対して、0.01～5.0重量%であり、前記粉末状セルロースの添加率が、添加するセメントの全重量に対して、1～50重量%である上記〔4〕又は〔5〕に記載のセメント組成物用添加剤。

〔7〕前記粉末状セルロースが、300～900未満の平均重合度を有し、アルカリ溶出率が5.0～12.0%である粉末状セルロース（B 1）（以下、本明細書中「（B 1）成分」ともいう）を含む上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のセメント組成物用添加剤。

〔8〕前記粉末状セルロースが、900～3000の平均重合度を有し、アルカリ溶出率が0.1～5.0%未満である粉末状セルロース（B 2）（以下、本明細書中「（B 2）成分」ともいう）を含む上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のセメント組成物用添加剤。

〔9〕前記粉末状セルロースが、300～900未満の平均重合度を有し、アルカリ溶出率が5.0～12.0%である粉末状セルロース（B 1）及び900～3000の平均重合度を有し、アルカリ溶出率が0.1～5.0%未満である粉末状セルロース（B 2）を含む上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のセメント組成物用添加剤。

〔10〕スルホン酸系分散剤（以下、本明細書中「（S）成分」ともいう）及び／又は遅延剤（以下、本明細書中「（G）成分」ともいう）をさらに含有する上記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のセメント組成物用添加剤。

〔11〕上記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のセメント組成物用添加剤を含有するセメント組成物。

〔１２〕上記〔１１〕に記載のセメント組成物を用いた住宅用外壁材。

発明の効果

[0009] 本発明のセメント組成物用添加剤によれば、粉末状セルロースがセメントマトリックス中に均一に分散して増粘を抑制可能なセメント組成物を調製し、収縮ひずみが少なく（即ち、補強効果が大きい）、きめ細やかな、かつ、均一な質感のセメント構造物を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の実施形態について以下に説明する。但し、以下に説明する実施形態は、本発明の好ましい実施形態の例示であり、本発明は以下に説明する実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書中、特に記載のない限り、「ＡＡ～ＢＢ％」等という記載は、「ＡＡ％以上ＢＢ％以下」を意味するものとする。

[0011] （１）本発明のセメント組成物用添加剤

本発明のセメント組成物用添加剤は、（Ｂ）成分を含有する。また、本発明のセメント組成物用添加剤は、（Ａ）成分をさらに含有することが好ましい。さらに、本発明のセメント組成物用添加剤は、（Ｓ）成分及び／又は（Ｇ）成分をさらに含有することがより好ましい。

[0012] （１－１）（Ｂ）成分

本発明のセメント組成物用添加剤は、（Ｂ）成分として粉末状セルロースを含む。これにより、アルカリ条件下での加水分解（アルカリ溶出率）や、セメント組成物中への分散性等を調整することができる。そのため、増粘を抑制可能なセメント組成物を調製可能であり、収縮ひずみが少なく、きめ細やかな、かつ、均一な質感のセメント構造物を製造可能なセメント組成物用添加剤を提供することができる。

[0013] （１－１－１）物性値

＜平均重合度＞

粉末状セルロースの平均重合度の下限は、３００以上であることが好ましい。また、上限は、３０００以下であることが好ましい。粉末状セルロース

の平均重合度が300未満であると、セメント構造物の補強効果が得られない場合があり、好ましくない。一方、粉末状セルロースの平均重合度が3000超であると、フレッシュコンクリート等のセメント組成物が増粘してワーカビリティが悪化する場合や、きめ細やかな、かつ、均一な質感のセメント構造物を得難い場合がある。従って、粉末状セルロースの平均重合度は300～3000の範囲であることが好ましい。なお、粉末状セルロースの平均重合度が300～900未満の範囲の場合、セメント組成物中での粉末状セルロースの分散性が良好であり、きめ細やかな、かつ、均一な質感のセメント構造物となり得る。一方、平均重合度が900～3000の場合、粉末状セルロースの質感がセメント構造物に現れて均一な質感を得難くなるけれども、補強効果が大きくなり得る。

[0014] 平均重合度の測定は特に限定されなく、公知の方法で測定することができる。例えば「第16改正日本薬局方解説書、結晶セルロース確認試験(3)」に記載の銅エチレンジアミンを用いた粘度測定法や、パルプ・ポリマー用全自動粘度測定システムRPV-1(RHEOTEK製)を用い、極限粘度を計測し、「VISCOSITY MEASUREMENTS OF CELLULOSE/SO₂-AMINE DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTION」(磯貝ら著、1998)に記載の $[\eta] = 0.909 \times DP^{0.85}$ (文献中の式(2))の式から導く方法などが挙げられる。

[0015] <極限粘度>

粉末状セルロースの、JIS P 8215で規定される極限粘度数測定方法(銅エチレンジアミン法)に準じた方法で得られる、セルロース希薄溶液の極限粘度は、100～1800が好ましく、100～900がより好ましく、150～600がさらに好ましい。粉末状セルロースを溶解したセルロース希薄溶液の極限粘度が100以上であると、セメント構造物の補強効果が得られる。一方、粉末状セルロースを溶解したセルロース希薄溶液の極限粘度が1800以下であると、フレッシュコンクリート等のセメント組成物が増粘してワーカビリティの悪化を抑制しつつ、きめ細やかな、かつ、

均一な質感のセメント構造物を得易くなる。

[0016] <アルカリ溶出率>

粉末状セルロースのアルカリ溶出率の下限は、通常、0.1%以上である。また、上限は、12.0%以下であることが好ましく、7.0%以下であることがより好ましく、5.0%以下であることがさらに好ましい。粉末状セルロースのアルカリ溶出率が12.0%を超えると、アルカリ条件下であるセメント組成物の調製に用いる際に、セルロース分解物の溶出が多くなり、フレッシュコンクリート等のセメント組成物への分散性不良や、セメント構造物の補強効果の低下を引き起こすため好ましくない。従って、粉末状セルロースのアルカリ溶出率は、0.1~12.0%であることが好ましく、0.1~7.0%であることがより好ましく、0.1~5.0%であることがさらに好ましい。

[0017] 本明細書中、アルカリ溶出率は式： $B/A \times 100$ (%) で算出する値である。即ち、粉末状セルロースの乾燥重量Aと、粉末状セルロースをアルカリ処理（pH13のアルカリ性溶液に、温度50℃で120時間浸漬処理）し、1G1ガラスフィルター（東京硝子機器社製）で濾過（105℃で3時間）した濾液中に含まれる溶出物の乾燥重量Bと、を上記式に代入して算出する値である。より具体的には、粉末状セルロース5g（乾燥重量A、105℃で3時間）と、pH13に調整した水酸化ナトリウム水溶液100mlを、マヨネーズ瓶（200ml）に加えて充分攪拌し、50℃の恒温槽に120時間放置する。その後、1G1ガラスフィルター（東京硝子機器社製）にて濾過して得られた濾液の乾燥重量B（105℃で3時間）を測定し、式： $B/A \times 100$ に代入してアルカリ溶出率（%）を算出する。なお、この値が小さいほど、アルカリ耐性に優れていることを意味する。

[0018] <平均粒子径>

粉末状セルロースの平均粒子径の下限は、10μm以上であることが好ましい。また、その上限は、90μm以下であることが好ましい。平均粒子径が大きいほど、セメント構造物の補強効果は大きくなるけれども、セメント

組成物が増粘してワーカビリティが悪化する傾向がある。一方、平均粒子径を小さくすると、セメント組成物のワーカビリティは良好であるけれども、セメント構造物の補強効果が小さくなる傾向がある。従って、粉末状セルロースの平均粒子径は $10 \sim 90 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

[0019] 平均粒子径の測定条件は特に限定されない。例えば、以下の測定条件を挙げることができる。0.5 gの試料を100 mlビーカーに採取し、0.5 %ヘキサメタリン酸溶液60 mlを加え、Dr. Hielscher GmbH社の超音波処理装置で、出力20%の条件で2分間処理して調製した測定試料を、測定装置として、レーザー回析式粒度分布測定装置（マスターサイザー2000、スペクトリス株式会社、マルバーン事業本部社製）を用いて測定する。測定原理として、レーザー散乱法を用い、粒度分布を蓄積分布として表し、蓄積分布が50%となる値を平均粒子径とする。

[0020] <見掛け比重>

粉末状セルロースの見掛け比重の下限は、 0.1 g/cm^3 以上であることが好ましい。また、その上限は、 0.6 g/cm^3 以下であることが好ましい。粉末状セルロースの見掛け比重が $0.1 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることで、本発明の所望の効果を得るに適する。

[0021] 見掛け比重の測定条件は特に限定されない。例えば、以下の測定条件を挙げることができる。100 mlメスシリンダーに試料を10 g投入し、メスシリンダーの底をたたき、試料の高さが低下しなくなるまで続け、平らになった表面の目盛を読んで、試料10 g当たりの体積を測定する。測定した体積から単位体積（ 1 cm^3 ）当たりの重量を算出することで見掛け比重を求めることができる。なお、この値が高いほど、粉体であるセルロースがコンパクトになることを意味する。

[0022] <安息角>

粉末状セルロースの安息角の下限は、 45° 以上であることが好ましい。また、その上限は、 65° 以下であることが好ましい。粉末状セルロースの安息角が $45 \sim 65^\circ$ の範囲にあることで、本発明の所望の効果を得るに適

する。

[0023] 安息角の測定条件は特に限定されない。例えば、以下の測定条件を挙げることができる。パウダーテスター（PT-N型、ホソカワミクロン株式会社製）を用いて測定し、Angle Reposeの値を安息角とする。なお、安息角の値は粉体流動性の指標となり、この値が小さくなるほど、粉体流動性に優れることを意味する。

[0024] <結晶化度>

粉末状セルロースの結晶化度の下限は、60%以上であることが好ましく、65%以上であることがより好ましい。また、その上限は、90%以下であることが好ましく、85%以下であることがより好ましい。粉末状セルロースの結晶化度は、主に原料パルプと、製造方法に影響される。より詳細には、酸処理を行わずに、機械的な処理のみで製造した粉末状セルロースは、結晶化度が低くなる。結晶化度が低くなると、セメント構造物の補強効果が小さくなる傾向がある。一方、結晶化度が90%を超えて高くなると、セメント構造物の補強効果は大きくなるけれども、アルカリ条件下でセルロースが分解して溶出し易くなる。そのため、フレッシュコンクリート等のセメント組成物の凝結遅延の原因となり得る。従って、粉末状セルロースの結晶化度は60～90%の範囲が好ましい。

[0025] 粉末状セルロースの結晶化度は、試料のX線回折を測定することで求めることができる。より詳細には、Segalらの手法（L. Segal, J. J. Greely, et al, Text. Res. J., 29, 786, 1959）、及び、Kamideらの手法（K. Kamide et al, Polymer J., 17, 909, 1985）を用いて行い、X線回折測定から得られた回折図の $2\theta = 4^\circ \sim 32^\circ$ の回折強度をベースラインとして、002面の回折強度と、 $2\theta = 18.5^\circ$ のアモルファス部分の回折強度から、次式により結晶化度を算出することができる。

$$X_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$$

X_c : セルロースの結晶化度 (%)

$I_{002C} : 2\theta = 22.6^\circ$ 、002面の回折強度

$I_a : 2\theta = 18.5^\circ$ 、アモルファス部分の回折強度

[0026] (1-1-2) 使用態様

粉末状セルロースは、1種単独又は2種類以上の粉末状セルロースを組み合わせて使用することもできる。

[0027] 粉末状セルロースの一実施態様は、平均重合度が300～900未満であり、アルカリ溶出率が5.0～12.0%である粉末状セルロース(B1)を含む。粉末状セルロースの平均重合度が300～900未満の範囲の場合、セメント組成物中での粉末状セルロースの分散性が良好であり、きめ細やかな、かつ、均一な質感のセメント構造物となり得る。

[0028] 粉末状セルロースの他の実施態様は、平均重合度が900～3000であり、アルカリ溶出率が0.1～5.0%未満である粉末状セルロース(B2)を含む。また、(B2)成分は、平均重合度が900～1800であり、アルカリ溶出率が0.1～5.0%未満である粉末状セルロースであることが好ましい。平均重合度が900～3000の場合、粉末状セルロースの質感がセメント構造物に現れて均一な質感を得難くなるけれども、補強効果が大きくなり得る。

[0029] 粉末状セルロースのさらに他の実施態様は、上記(B1)成分と上記(B2)成分を含む。即ち、2種類以上の粉末状セルロースを組み合わせる使用の実施形態である。(B1)成分と(B2)成分を併用する形態は、セメントマトリックス中に均一に分散して増粘を抑制可能なセメント組成物を調製し、収縮ひずみが少なく(即ち、補強効果の大きい)、きめ細やかな、かつ、均一な質感のセメント構造物を製造し得るという、本発明のセメント組成物用添加剤の効果を発現し得る好適な実施形態といえる。

[0030] (B1)成分及び(B2)成分を併用する場合には、(B1)成分の重量割合の下限は、0.1重量%以上であることが好ましい。また、その上限は、40重量%以下であることが好ましい。また、(B2)成分の重量割合の下限は、60重量%以上であることが好ましい。また、その上限は、99.

9重量%以下であることが好ましい。但し、(B1)成分と(B2)の合計を100重量%とする。

[0031] 即ち、(B1)成分と(B2)成分の重量比率((B1)/(B2))は、0.1重量%~40重量%/60重量%~99.9重量%(合計100重量%)であることが好ましい。粉末状セルロースとして、(B1)成分及び(B2)成分を0.1重量%~40重量%/60重量%~99.9重量%の範囲で併用することで、セメント組成物中に平均重合度が異なる粉末状セルロースが適度なバランスで分散するため、セメント構造物の補強効果(収縮ひずみの改善)がより得られやすくなる。

[0032] (1-1-3) 調製方法

以下に、粉末状セルロースの調製方法を例示する。

[0033] 粉末状セルロースの調製において、使用するパルプ原料としては、広葉樹由来のパルプ、針葉樹由来のパルプ、リントー由来のパルプ、非木材由来のパルプ等特に限定されるものではない。中でも、特に針葉樹由来のパルプを用いるのが好ましい。針葉樹由来のパルプは、広葉樹由来のパルプと比較し、平均繊維長が長く、平均繊維幅が広いため、充填剤として使用した場合の補強性に優れる粉末状セルロースを得やすく、本発明のセメント組成物用添加剤に用いるのに優れている。これらの木材由来のパルプのパルプ化法(蒸解法)は、特に限定されるものではない。例えば、サルファイト蒸解法、クラフト蒸解法、ソーダ・キノン蒸解法、オルガノソルブ蒸解法等を挙げることができる。中でも、粉末状セルロースとしてセメント組成物に添加した場合のアルカリ溶出率が低いため、サルファイト蒸解法が特に好ましい。

[0034] <酸加水分解処理を行う粉末状セルロースの調製方法>

酸加水分解処理を行う場合、例えば、原料パルプスラリー調製工程、酸加水分解反応工程、中和・洗浄、脱液工程、乾燥工程、粉碎工程、分級工程を経て粉末状セルロースを調製する。酸加水分解反応工程を経て調製した粉末状セルロースの平均重合度は小さくなり、結晶化度が大きくなる傾向がある。

[0035] パルプ原料は、流動状態でもシート状でも使用可能である。パルプ漂白工程からの流動パルプを原料とする場合、加水分解反応槽へ投入する前に、濃度を高める必要がある。そのため、スクリーンプレスやベルトフィルター等の脱水機で濃縮して、反応槽に所定量を投入する。パルプのドライシートを原料とする場合は、ロールクラッシャー等の解砕機等でパルプをほぐした後、反応槽に投入する。

[0036] 次に、酸濃度を0.10～1.0Nに調整し、パルプ濃度3～10重量%（固形分換算）とした分散液を用いて、温度80～100℃、30分間～3時間加水分解処理を行う。パルプの加水分解処理後、脱水工程で加水分解処理されたパルプと廃酸とに固液分離する。加水分解処理されたパルプにアルカリ剤を添加して中和し、洗浄する。その後、乾燥機で乾燥し、粉砕機で所定の規定の大きさに機械的に粉砕・分級する。

[0037] なお、パルプの酸加水分解処理における酸濃度は、特に限定されるものではない。但し、平均粒子径、平均重合度及び平均繊維長の維持の観点から、0.1～1.0Nとすることが好ましい。酸加水分解処理の酸濃度が0.1Nより低いと、酸によるセルロースの解重合が抑制されるため、平均重合度の低下を軽減することができるけれども、微細化するのが非常に困難となる傾向がある。一方、1.0Nより高いと、セルロースの解重合が進み微細化が容易となるため、粉体流動性は向上するけれども、平均重合度の低下に伴い、アルカリ溶出率が増加する傾向がある。

[0038] ＜酸加水分解処理を行わない粉末状セルロースの調製方法＞

酸加水分解処理を行わない場合、例えば、原料パルプスラリー調製工程、洗浄・脱液工程、乾燥工程、粉砕工程、分級工程を経て粉末状セルロースを調製する。酸加水分解処理工程を経ないで機械的処理のみで調製した粉末状セルロースの平均重合度は大きくなり、結晶化度が小さくなる傾向がある。

[0039] ＜乾燥工程＞

乾燥工程はパルプスラリーを乾燥してパルプを得る工程である。乾燥方法としては公知の方法を用いることができ、特に制限されるものではない。例

例えば、熱風乾燥、遠赤外線加熱乾燥、送風乾燥、除湿空気乾燥、スプレー乾燥、及び凍結乾燥が挙げられる。中でも、スプレー乾燥、送風乾燥が好ましい。

[0040] <粉砕工程>

粉砕工程では、乾燥したパルプを、機械粉砕し、分級する。機械粉砕の方法は特に限定されるものではなく、従来から使用されている粉砕機を用いて行うことができる。この粉砕機としては、堅型ローラーミル（シニオン株式会社製）、縦型ローラーミル（シェフラージャパン株式会社製）、ローラーミル（コトブキ技研工業株式会社製）、V Xミル（株式会社栗本鐵工所）、K V M型堅形ミル（株式会社アーステクニカ）、I Sミル（株式会社I H Iプラントエンジニアリング）等を例示できる。なお、酸加水分解処理を施していないパルプを原料にして、機械粉砕のみで粉末状セルロースを調製する場合、粉砕機は、微粉砕性の高い、堅型ローラーミルを用いることが好ましい。堅型ローラーミルの最大の特徴は、微粉砕性に優れることである。微粉砕性に優れる理由としては、ローラーとテーブル間で原料を圧縮する力と、ローラーとテーブル間で発生する剪断力とで、原料を粉砕することが挙げられる。

[0041] 粉末状セルロースの原料とその他有機成分及び／又は無機成分を、単独もしくは2種類以上任意の割合で混合し、粉砕することも可能である。これにより、粉末状セルロースへの機能性を付与でき、又はその機能性が向上し得る。また、原料に使用する天然セルロースの平均重合度を大幅に損なわない範囲で、化学的処理を施すことが可能である。

[0042] <分級工程>

分級工程は、粉砕したパルプの平均粒子径等を揃える工程である。分級の方法には特に限定はない。例えば、サイクロン等の分級機を使用する方法やふるい分け器を使用する方法が挙げられる。

[0043] (1-2) (A) 成分

本発明のセメント組成物用添加剤は、通常、共重合体を含有する。(A)

成分としては、セメント分散剤として公知の（共）重合体を使用することができる。このような公知の（共）重合体として、（ポリ）アルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体に由来する重合体；両末端基が水素原子である水溶性ポリアルキレングリコール；ポリオキシアルキレン構造単位、ポリカルボン酸構造単位及びポリエステル構造単位からなる群から選択される少なくとも2つの構造単位を有する共重合体（以下、本明細書中、「共重合体（A）」とも記載する）等が挙げられる。なお、これらの（共）重合体は1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。以下に、（共）重合体の例を示す。

[0044] （ポリ）アルキレングリコールアルケニルエーテル系単量体に由来する重合体の例としては、（ポリ）エチレングリコールアリルエーテル、（ポリ）エチレングリコールメタリルエーテル、（ポリ）エチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールアリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールメタリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールアリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールメタリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、メトキシ（ポリ）エチレングリコールアリルエーテル、メトキシ（ポリ）エチレングリコールメタリルエーテル、メトキシ（ポリ）エチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールアリルエーテル、メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールメタリルエーテル、メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル、メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールアリルエーテル、メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールメタリルエーテル、メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル等が挙げられる。

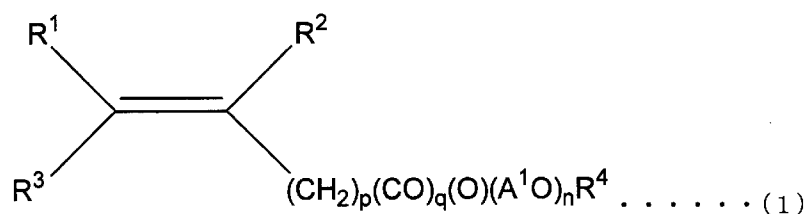
[0045] 両末端基が水素原子である水溶性ポリアルキレングリコールの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリブチレングリコール等が挙げられる。

[0046] 共重合体（A）の例としては、下記一般式（1）で表される単量体に由来する構成単位（I）、下記一般式（2）で表される単量体に由来する構成単位（II）、及び下記一般式（3）で表される単量体に由来する構成単位（III）からなる群から選択される少なくとも2つの構成単位を有する共重合体が挙げられる。なお、本明細書中、「（ポリ）」とは、これに続いて記載される構成要素又は原料が、複数個結合している場合又は1個のみ存在する場合を意味する。「（メタ）アリル」とは、メタリル又はアリルを意味し、「（メタ）アクリレート」とは、メタクリレート又はアクリレートを意味し、「（メタ）アクリル酸」とは、メタクリル酸又はアクリル酸を意味する。

[0047] <構成単位（I）>

構成単位（I）は、下記一般式（1）で表される単量体に由来する構成単位である。

[化4]



[0048] 一般式（1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。炭素原子数1～3のアルキル基としては例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。炭素原子数1～3のアルキル基は、置換基を有していてもよい（但し、置換基の炭素原子数はアルキル基の炭素原子数には含まれない。）。 R^1 は、水素原子であることが好ましい。 R^2 は、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル

基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。
R³は、水素原子であることが好ましい。

[0049] 一般式(1)中、pは、0～2の整数を表す。一般式(1)中、qは、0又は1を表す。一般式(1)中、nは、1～300の整数を表す。

[0050] 一般式(1)中、A¹Oは、同一又は異なってもよい、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表す。該オキシアルキレン基(アルキレングリコール単位)としては、例えば、オキシエチレン基(エチレングリコール単位)、オキシプロピレン基(プロピレングリコール単位)、オキシブチレン基(ブチレングリコール単位)が挙げられる。中でも、オキシエチレン基、オキシプロピレン基が好ましい。

[0051] 上記「同一又は異なってもよい」とは、一般式(1)中にA¹Oが複数含まれる場合(nが2以上の場合)、それぞれのA¹Oが同一のオキシアルキレン基であってもよく、互いに異なる(2種類以上の)オキシアルキレン基であってもよいことを意味する。一般式(1)中にA¹Oが複数含まれる場合の態様としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基及びオキシブチレン基からなる群から選択される2以上のオキシアルキレン基が混在する態様が挙げられる。より詳細には、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とが混在する態様、又はオキシエチレン基とオキシブチレン基とが混在する態様であることが好ましく、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とが混在する態様であることがより好ましい。異なるオキシアルキレン基が混在する態様において、2種類以上のオキシアルキレン基の付加は、ブロック状の付加であってもよく、ランダム状の付加であってもよい。

[0052] 一般式(1)中のnは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～300の整数を表す。nは、1～200であることが好ましい。平均付加モル数とは、単量体1モルに付加しているオキシアルキレン基のモル数の平均値を意味する。

[0053] 一般式(1)中、R⁴は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。R⁴は、水素原子又は炭素原子数1～10の炭化水素基であることが好

ましく、水素原子又は炭素原子数 1 ～ 5 の炭化水素基であることがさらに好ましく、水素原子又はメチル基であることが最も好ましい。R⁴ の炭素原子数がこの範囲であれば、炭素原子数が大きくなりすぎないため、セメント組成物用添加剤の分散性が良好に発揮される。

[0054] 一般式 (1) で表される単量体の製造方法としては、例えば、アリルアルコール、メタリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等の不飽和アルコールにアルキレンオキサイドを 1 ～ 300 モル付加する方法が挙げられる。この方法で製造され得る単量体としては、例えば、(ポリ)エチレングリコールアリルエーテル、(ポリ)エチレングリコールメタリルエーテル、(ポリ)エチレングリコール 3-メチル-3-ブテニルエーテル、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アリルエーテル、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコールアリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコールメタリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコール 3-メチル-3-ブテニルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコールアリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコールメタリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコール 3-メチル-3-ブテニルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレングリコールアリルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレングリコールメタリルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレングリコール 3-メチル-3-ブテニルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコールアリルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコールメタリルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコール 3-メチル-3-ブテニルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコールアリルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコールメタリルエーテル、メトキシ(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコール 3-メチル-3-ブテニルエーテルが例示される。これらの中でも、親水性及び疎水性のバランスの観点から

、（ポリ）エチレングリコール（メタ）アリルエーテル、（ポリ）エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アリルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アリルエーテル、（ポリ）エチレングリコール 3-メチル-3-ブテニルエーテル、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール 3-メチル-3-ブテニルエーテルが好ましい。

[0055] また、一般式（１）で表される単量体の他の製造方法としては、（メタ）アクリレート等の不飽和モノカルボン酸と、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコール、メトキシ（ポリ）エチレングリコール、メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール、メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコール等の（ポリ）アルキレングリコールと、をエステル化する方法が挙げられる。この方法で製造され得る単量体としては、例えば、（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシ（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコール（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレートが挙げられる。これらの中でも、（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシ（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレートが好ましく、メトキシ（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレートがより好ましい。

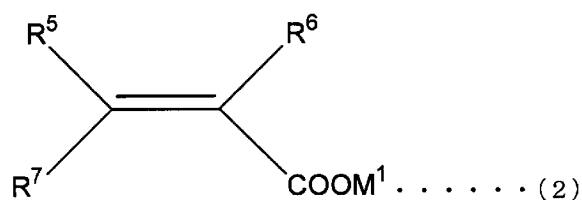
[0056] 共重合体（Ａ）が構成単位（１）を有する場合、構成単位（１）を１種のみ有するものであってもよく、互いに異なる単量体に由来する２種以上の構成単位（１）を有していてもよい。

[0057] ＜構成単位（１１）＞

構成単位（１１）は、一般式（２）で表される単量体に由来する構成単位

である。

[化5]



[0058] 一般式(2)中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、 $-\text{CH}_3$ 又は $-(\text{CH}_2)_r\text{COOM}^2$ を表す。なお、 $-(\text{CH}_2)_r\text{COOM}^2$ は、互いに $-\text{COOM}^1$ 又は他の $-(\text{CH}_2)_r\text{COOM}^2$ と無水物を形成していてもよい。無水物を形成している場合、それらの基の M^1 、 M^2 は存在しない。 R^5 は、水素原子であることが好ましい。 R^6 は、水素原子、メチル基又は $-(\text{CH}_2)_r\text{COOM}^2$ であることが好ましい。 R^7 は、水素原子であることが好ましい。

[0059] M^1 及び M^2 は、同一若しくは異なってもよい、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基である。 M^1 、 M^2 は、それぞれ、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属であることが好ましい。

[0060] r は、0～2の整数を表す。 r は、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

[0061] 一般式(2)で表される単量体としては、例えば、不飽和モノカルボン酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体等が挙げられる。不飽和モノカルボン酸系単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等と、これらの一価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩が挙げられる。不飽和ジカルボン酸の具体例としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸等と、これらの一価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩等、又は、これらの無水物が挙げられる。単量体(11)としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸が好ましい。

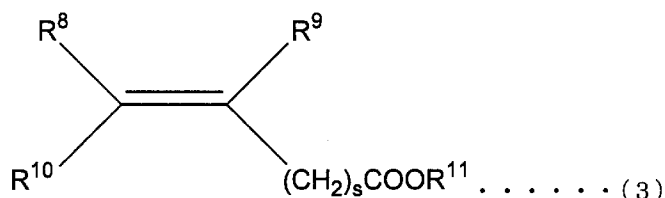
[0062] 共重合体(A)が構成単位(11)を有する場合、構成単位(11)を1種のみ有するものであってもよく、互いに異なる単量体由来する2種以上

の構成単位 (I I) を有していてもよい。

[0063] <構成単位 (I I I) >

構成単位 (I I I) は、一般式 (3) で表される単量体に由来する構成単位である。

[化6]



[0064] 一般式 (3) 中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1 ～ 3 のアルキル基を表す。炭素原子数 1 ～ 3 のアルキル基の例は、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ における例と同様である。 R^8 は、水素原子であることが好ましい。 R^9 は、水素原子であることが好ましい。 R^{10} は、水素原子であることが好ましい。

[0065] 一般式 (3) 中、 R^{11} は、炭素原子数 1 ～ 4 のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を表す。炭素原子数は、1 ～ 3 であることが好ましく、2 ～ 3 であることがより好ましく、3 であることがさらに好ましい。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、リン原子、ケイ素原子が挙げられる。これらの中でも、酸素原子が好ましい。炭素原子数 1 ～ 4 の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基が挙げられる。 R^{11} が含むヘテロ原子の数は、1 つであってもよく、2 つ以上であってもよい。2 つ以上のヘテロ原子を含む場合、それぞれのヘテロ原子は、同一であってもよく、互いに異なってもよい。

[0066] R^{11} は、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ～ 4 の炭化水素基であることが好ましく、酸素原子を含む炭素原子数 1 ～ 4 の炭化水素基であることがより好ましい。該基としては、例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、及びグリセリル基が挙げられる。これらの中でも、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基が好ま

しい。

[0067] 一般式 (3) 中、 s は、0～2の整数を表す。 s は、0であることが好ましい。

[0068] 一般式 (3) で表される単量体としては、例えば、不飽和モノカルボン酸のモノエステル体が挙げられる。不飽和モノカルボン酸モノエステルとしては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、グリセリル (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートが好ましい。

[0069] 共重合体 (A) が構成単位 (I I I) を有する場合、構成単位 (I I I) を1種のみ有するものであってもよく、互いに異なる単量体由来する2種以上の構成単位 (I I I) を有していてもよい。

[0070] 共重合体 (A) が、上記構成単位 (I) ～ (I I I) からなる群より選択される少なくとも2つの構成単位を有すると、粉末状セルロースとの共存性が高まり、セメント組成物中で粉末状セルロースをより均一に分散することができる。

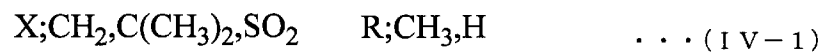
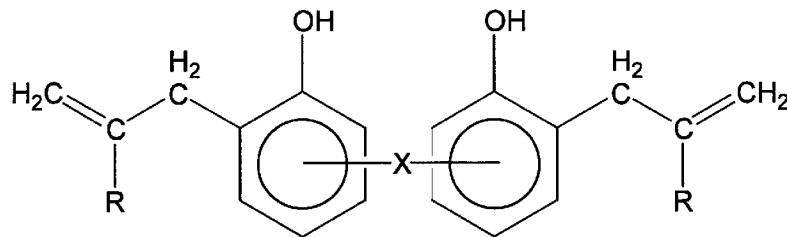
[0071] 共重合体 (A) は、構成単位 (I) ～ (I I I) とは別に、構成単位 (I V) を有していてもよい。

[0072] <構成単位 (I V)>

構成単位 (I V) は、上記一般式 (1) ～ (3) で表される単量体と共重合可能な単量体由来する構成単位である。上記一般式 (1) ～ (3) で表される単量体と共重合可能な単量体は、上記一般式 (1) ～ (3) により表される単量体と構造上区別される。構成単位 (I V) を構成する単量体は特に限定されなく、例えば、下記の各単量体を挙げることができる。なお、これらの単量体は1種単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることが可能である。

[0073] 一般式 (I V - 1) で表される単量体 ;

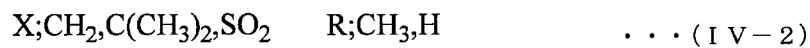
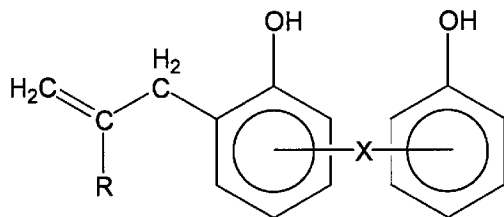
[化7]



[0074] 上記一般式 (I V - 1) で表される単量体としては、例えば、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルプロパン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン等のビスフェノール類の 3 及び 3' 位アリル置換物等が挙げられる。

[0075] 一般式 (I V - 2) で表される単量体 ;

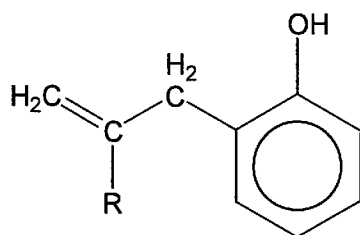
[化8]



[0076] 上記一般式 (I V - 2) で表される単量体としては、例えば、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルプロパン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン等のビスフェノール類の 3 位アリル置換物等が挙げられる。

[0077] 一般式 (I V - 3) で表される単量体 ;

[化9]

R;CH₃,H

... (I V-3)

[0078] 上記一般式 (I V-3) で表される単量体としては、例えば、アリルフェノールが挙げられる。

[0079] マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類；

[0080] 上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1 ~ 30 のアミンとのハーフアミド、ジアミド類；

[0081] 上記アルコール又はアミンに、炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドを 1 ~ 500 モル付加させた (ポリ) オキシアルキレンアルキルエーテル又は (ポリ) オキシアルキレンアルキルアミンと、上記不飽和ジカルボン酸類との、ハーフエステル、ハーフアミド、ジエステル類、ジアミド類；

[0082] 上記不飽和ジカルボン酸類と、炭素原子数 2 ~ 18 のグリコール又はこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 500 のポリアルキレングリコールと、のハーフエステル、ジエステル類；

[0083] マレアミド酸と、炭素原子数 2 ~ 18 のグリコール又はこれらのグリコールの付加モル数 2 ~ 500 のポリアルキレングリコールと、のハーフアミド類；

[0084] (メタ) アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類に対して炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレンオキシドが 1 ~ 500 モル付加した、(ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、(ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、(ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレー

- ト等（但し、一般式（１）～（３）で表される単量体を除く）；
- [0085] トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；
- [0086] ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類；
- [0087] トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類；
- [0088] ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、２－（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、３－（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、３－（メタ）アクリロキシ－２－ヒドロキシプロピルスルホネート、３－（メタ）アクリロキシ－２－ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、３－（メタ）アクリロキシ－２－ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、４－（メタ）アクリロキシブチルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、２－メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；
- [0089] メチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数１～３０のアミンとのアミド類；
- [0090] スチレン、 α －メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*－メチルスチレン等のビニル芳香族類；
- [0091] １，５－ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類（但し、一般式（３）で表される単量体を除く。）；

- [0092] ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等のジエン類；
- [0093] (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリルアルキルアミド、N-メチロール(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ) アクリルアミド等の不飽和アミド類；
- [0094] (メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類；
- [0095] 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；
- [0096] (メタ) アクリル酸アミノエチル、(メタ) アクリル酸メチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ) アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類（但し、一般式(3)で表される単量体を除く。）；
- [0097] ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；
- [0098] (メタ) アリルアルコール、グリシジル(メタ) アリルエーテル等のアリル類；
- [0099] メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ) アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ) アリルエーテル等のビニルエーテル又はアリルエーテル類（但し、一般式(1)で表される単量体を除く。）；
- [0100] ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス-(プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-

1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-メタクリレート)等のシロキサン誘導体(但し、一般式(3)で表される単量体を除く。))。

[0101] 共重合体(A)は、構成単位(I V)を1種のみ有するものであってもよく、互いに異なる単量体由来する2種以上の構成単位(I V)を有していてもよい。

[0102] 共重合体(A)において、各構成単位(I)~(I V)は、それぞれ、1種類の単量体から構成される構成単位であってもよく、2種類以上の単量体を組み合わせて構成される構成単位であってもよい。これらの中でも、共重合体(A)は、構成単位(I)及び構成単位(I I)の組み合わせである共重合体(A 1)、構成単位(I)~(I I I)の組み合わせである共重合体(A 2)であることが好ましい。

[0103] <共重合体(A)の製造方法>

共重合体(A)は、それぞれ所定の単量体を、公知の方法によって共重合して製造することができる。該方法としては、例えば、溶媒中での重合、塊状重合等の重合方法が挙げられる。

[0104] 溶媒中での重合に使用される溶媒としては、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。原料単量体及び得られる共重合体の溶解性の観点から、水及び低級アルコールの少なくともいずれかの溶媒を用いることが好ましく、水を用いることがより好ましい。

[0105] 溶媒中で重合反応を行う場合、各単量体と重合開始剤を各々反応容器に連続滴下してもよく、各単量体の混合物と重合開始剤を各々反応容器に連続滴下してもよい。また、反応容器に溶媒を仕込み、単量体と溶媒の混合物と、重合開始剤溶液を各々反応容器に連続滴下してもよく、単量体の一部又は全部を反応容器に仕込み、重合開始剤を連続滴下してもよい。

[0106] 重合反応に使用し得る重合開始剤は、特に限定されない。水溶媒中で重合反応を行う際に使用し得る重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；*t*-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素等の水溶性過酸化物が挙げられる。この際、*L*-アスコルビン酸、亜硫酸水素ナトリウム、モール塩等の促進剤を併用してもよい。低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル類又はケトン類等の有機溶媒中で重合反応を行う際に使用し得る重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド等のパーオキシド；クメンパーオキシド等のヒドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。この際、アミン化合物等の促進剤を併用してもよい。水-低級アルコール混合溶剤中で重合反応を行う場合に使用し得る重合開始剤は、前述の重合開始剤、又は重合開始剤と促進剤との組合せの中から適宜選択すればよい。重合温度は、用いる溶媒、重合開始剤の種類等の重合条件によって適宜異なるけれども、通常は50～120℃である。

[0107] 重合反応においては、必要に応じて連鎖移動剤を用いて分子量を調整することができる。連鎖移動剤としては、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、2-メルカプトエタンスルホン酸等の既知のチオール系化合物；亜リン酸、次亜リン酸、又はそれらの塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸、又はそれらの塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等）の低級酸化物又はそれらの塩等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0108] 共重合体（A）を得る際に水溶媒中で重合反応を行う場合、重合反応時の

pHは通常不飽和結合を有する単量体の影響で強酸性となる。但し、これを適当なpHに調整してもよい。重合反応の際にpHの調整が必要な場合、リン酸、硫酸、硝酸、アルキルリン酸、アルキル硫酸、アルキルスルホン酸、(アルキル)ベンゼンスルホン酸等の酸性物質を用いてpHの調整を行えばよい。これら酸性物質の中では、pH緩衝作用がある等の理由から、リン酸を用いることが好ましい。但し、エステル系の単量体が有するエステル結合の不安定さを解消するために、pH2～7で重合反応を行うことが好ましい。また、pHの調整に用い得るアルカリ性物質に特に限定はなく、NaOH、Ca(OH)₂等のアルカリ性物質が一般的である。pH調整は、重合反応前の単量体に対して行ってもよく、重合反応後の共重合体溶液に対して行ってもよい。また、これらは重合反応前に一部のアルカリ性物質を添加して重合を行った後、さらに共重合体に対してpH調整(例えば、pH3～7となるように調整)を行ってもよい。

[0109] 共重合体(A)における固形分濃度の下限は、5重量%以上であることが好ましく、15重量%以上であることがより好ましい。また、その上限は、70重量%以下であることが好ましく、65重量%以下であることがより好ましい。従って、(A)成分として共重合体(A)を用いる場合、共重合体(A)における固形分濃度は、セメント組成物用添加剤の全重量に対して、5～70重量%であることが好ましく、15～65重量%であることがより好ましい。

[0110] 共重合体(A)は、液状であってもよい。液状の場合の溶媒としては、水性溶媒が例示される。水性溶媒としては、水、炭素数1～6のアルコール(エチルアルコール、メチルアルコール、エチレングリコール及びジエチレングリコール等)及び炭素数1～6のケトン(メチルイソブチルケトン及びアセトン等)等が挙げられる。これらの水性溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。水性溶媒としては、水が好ましい。

[0111] (A)成分は、共重合体(A)の原料である上記一般式(1)～(3)からなる群から選択される少なくとも1種の単量体を含んでいてもよい。共重

合体（A）を得る際には、必要に応じて反応溶媒の除去、濃縮、精製等の処理を行ってもよい。これらの処理方法は、従来公知の方法であってもよい。

[0112] 共重合体（A）の重量平均分子量（ M_w ）の下限は、5000以上であることが好ましく、6000以上であることがより好ましい。（A）成分としてこの重量平均分子量を有する共重合体（A）を用いることにより、セメント組成物用添加剤を添加した際にセメント組成物の分散性が十分発揮され、リグニンスルホン酸系又はオキシカルボン酸系等のAE減水剤を上回る減水率を得ることができる。そのため、流動性又は作業性を改善することができる。重量平均分子量の上限は、60000以下であることが好ましく、50000以下であることがより好ましい。（A）成分としてこの重量平均分子量を有する共重合体（A）を用いることにより、セメント組成物中の粒子の凝集作用が抑制され、作業性を良好にすることができる。重量平均分子量は、5000～60000であることが好ましく、6000～50000であることがより好ましい。

[0113] 共重合体（A）の分子量分布（ M_w/M_n ）の下限は、1.0以上であることが好ましく、1.2以上であることがより好ましい。上限は、3.0以下であることが好ましく、2.5以下であることがより好ましい。分子量分布は、1.0～3.0の範囲であることが好ましく、1.2～3.0の範囲であることがより好ましく、1.2～2.5の範囲であることがさらに好ましい。

[0114] 重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にてポリエチレングリコール換算の公知の方法にて測定することができる。GPCの測定条件は特に限定されるものではなく、例えば、以下の条件を挙げることができる。なお、後段の実施例における重量平均分子量は、この条件で測定した値である。

測定装置；東ソー製

使用カラム；Shodex Column OH-pak SB-806HQ、SB-804HQ、SB-802.5HQ

溶離液；0.05 mM硝酸ナトリウム／アセトニトリル 8／2（v／v）

標準物質；ポリエチレングリコール（東ソー社製又はGLサイエンス社製）

検出器；示差屈折計（東ソー社製）

検量線；ポリエチレングリコール基準

[0115] （1－3）（S）成分、（G）成分

本発明のセメント組成物用添加剤は、（S）成分及び／又は（G）成分をさらに含有することが好ましい。

[0116] （1－3－1）（S）成分

（S）成分を含有することで、（B）成分をセメント組成物中により均一に分散することができる。（S）成分としては、例えば、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、及びリグニンスルホン酸塩が挙げられる。（S）成分は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。（S）成分の含有量は、下記の（A）成分に対して0.01～50重量%であることが好ましい。

[0117] （1－3－2）（G）成分

（G）成分を含有することで、セメント組成物の水和反応を遅らせ、凝結に要する時間を延長することができる。遅延剤としては、例えば、グルコン酸、グルコン酸塩、クエン酸、クエン酸塩等のオキシカルボン酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類が挙げられる。（G）成分は1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。（G）成分の含有量は、下記の（A）成分に対して0.01～50重量%であることが好ましい。

[0118] （1－4）任意成分

本発明のセメント組成物用添加剤は、本発明の効果を妨げない範囲において、上記の（A）成分、（B）成分、（S）成分及び（G）成分以外の任意

成分を含有してもよい。任意成分としては、例えば、水溶性高分子、硬化促進剤、増粘剤、高分子エマルジョン、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張剤、防水剤、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、消泡剤、AE剤、界面活性剤等の公知のセメント組成物用添加剤が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0119] 水溶性高分子としては、ポリアルキレングリコールがある。より具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリブチレングリコール等が挙げられる。水溶性高分子の含有量は、(A)成分に対して、0.01～50重量%であることが好ましい。

[0120] 硬化促進剤としては、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類；チオ硫酸塩；ギ酸；ギ酸カルシウム等のギ酸塩類が挙げられる。硬化促進剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。硬化促進剤の含有量は、(A)成分に対して、0.01～50重量%であることが好ましい。

[0121] (1-5) セメント組成物用添加剤の使用形態

本発明のセメント組成物用添加剤は、水溶液の形態や、乾燥して粉体化した形態で使用する事が可能である。また、セメント粉末、ドライモルタルのような、セメント組成物を構成する水以外の成分に、粉体化した形態の本発明のセメント組成物用添加剤を予め混合しておいて、左官、床仕上げ、グラウト等の際に水を添加して用いるプレミックス製品として用いることもできる。

[0122] (2) セメント組成物

本発明のセメント組成物は、上記(1)に記載のセメント組成物用添加剤を含有するものである。より詳細には、本発明のセメント組成物は、セメント組成物用添加剤を、セメント等の水硬性材料に添加して調製したセメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスター等である。

- [0123] 水硬性材料としては、例えば、セメント、石膏（半水石膏、二水石膏等）、ドロマイトが挙げられる。最も一般的な水硬性材料はセメントである。
- [0124] セメントとしては、特に限定はない。例えば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熱、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の1種以上を原料として製造されたセメント）等が挙げられる。セメントには、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体、石膏等が添加されていてもよい。
- [0125] また、セメント組成物は骨材を含んでいてもよい。骨材は、細骨材及び粗骨材のいずれであってもよい。骨材としては、例えば、砂、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等、珪石質、珪砂粉（シリカパウダー）、粘土質、ジルコン質、ハIALミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が挙げられる。
- [0126] セメント組成物におけるセメント組成物用添加剤の添加量については、特に限定はない。例えば、セメント組成物が、モルタル又はコンクリートである場合、次の添加量であると、粉末状セルローズがセメントマトリックス中に均一に分散されると共に、フレッシュコンクリートの増粘が抑制され、流動性が良好なセメント組成物を調製し得る。なお、添加量は、水硬性材料（セメント）の全重量に対する比率である。
- [0127] （A）成分の添加量（配合量）の下限は、0.01重量%以上であることが好ましく、0.02重量%以上であることがより好ましく、0.05重量%であることがさらに好ましい。また、その上限は、5.0重量%以下であ

ることが好ましく、2. 0重量%以下であることがより好ましく、1. 0重量%以下であることがさらに好ましい。即ち、0. 01～5. 0重量%であることが好ましく、0. 02～2. 0重量%であることがより好ましく、0. 05～1. 0重量%であることがさらに好ましい。

[0128] (B) 成分の添加量（配合量）の下限は、1重量%以上であることが好ましく、5重量%以上であることがより好ましい。また、その上限は、50重量%以下であることが好ましく、40重量%であることがより好ましい。即ち、1～50重量%であることが好ましく、5～50重量%であることがより好ましく、5～40重量%であることがさらに好ましい。

[0129] 上記のセメント組成物は、例えば、レディーミクストコンクリート、コンクリート2次製品（プレキャストコンクリート）用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、軽量気泡コンクリート、Autoclaved Lightweight aerated Concrete、吹付けコンクリート等のコンクリートとして有効である。さらに、中流動コンクリート（スランプ値が22～25cmの範囲のコンクリート）、高流動コンクリート（スランプ値が25cm以上で、スランプフロー値が50～70cmの範囲のコンクリート）、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材等の高い流動性が要求されるモルタル又はコンクリート、としても有効である。

[0130] (3) 住宅用外壁材

本発明の住宅用外壁材は、上記(2)に記載のセメント組成物を用いるものである。そのため、収縮ひずみが少なく、補強効果が大きいという、建築材料に必須の特性を有するのみならず、きめ細やかな、かつ、均一な質感であるという美的特性も有する。そのため、住宅用外壁材として利用されるのに好ましい特性を有する。

実施例

[0131] 以下に実施例を挙げて、本発明の一実施形態を具体的に説明する。但し、本発明は実施例に記載の実施形態に限定されるものではない。なお、実施例

中、特に断りの無い限り％は重量％を、部は重量部を示す。また、各種物性値は、明細書中の上記段落に記載された方法で測定された値である。

[0132] <製造例 A 1 - 1>

温度計、攪拌装置、還流装置、窒素導入管及び滴下装置を備えたステンレス製反応容器に、水 5 0 1 0 k g、3-メチル-3-ブテン-1-オールのエチレンオキサイド付加物（エチレンオキサイドの平均付加モル数 3 0）（3 M B O）5 0 0 0 k g（2 4 モル％）を仕込み、攪拌下で反応容器を窒素置換した。窒素雰囲気下で 8 0℃に昇温した後、アクリル酸（A A）8 0 0 k g（7 6 モル％）及び水 5 0 1 0 k g を混合したモノマー水溶液と、過硫酸アンモニウム 1 2 0 k g 及び水 1 8 8 0 k g の攪拌混合液とを、各々 2 時間かけて 8 0℃に保持した反応容器に連続滴下した。温度を 1 0 0℃に保持した状態で 1 時間重合反応を行った後、反応容器の後段に位置する追加装置にて、8 0℃まで冷却し、水酸化ナトリウムで p H 6 に中和すると同時に加水することで、濃度 3 0％の共重合体（重量平均分子量 M_w 2 0 2 0 0、 M_w/M_n 1. 7）の水溶液（A 1 - 1）を得た。

[0133] <製造例 A 1 - 2>

温度計、攪拌装置、還流装置、窒素導入管及び滴下装置を備えたステンレス製反応容器に、水 5 0 1 0 k g、3-メチル-3-ブテン-1-オールのエチレンオキサイド付加物（エチレンオキサイドの平均付加モル数 1 2 0）（3 M B O）5 0 0 0 k g（1 3 モル％）、マレイン酸（M A）1 0 0 k g（1 2 モル％）を仕込み、攪拌下で反応容器を窒素置換した。窒素雰囲気下で 8 0℃に昇温した後、アクリル酸（A A）4 0 0 k g（7 5 モル％）、水 5 0 1 0 k g、及び 3-メルカプトプロピオン酸 3 6 k g を混合したモノマー水溶液と、過硫酸アンモニウム 1 2 0 k g 及び水 1 8 8 0 k g の攪拌混合液とを、各々 2 時間かけて 8 0℃に保持した反応容器に連続滴下した。温度を 1 0 0℃に保持した状態で 1 時間重合反応を行った後、反応容器の後段に位置する追加装置にて、8 0℃まで冷却し、水酸化ナトリウムで p H 6 に中和すると同時に加水することで、濃度 3 0％の共重合体（重量平均分子量 M

w 1 9 1 0 0、 M_w/M_n 1. 7) の水溶液 (A 1 - 2) を得た。

[0134] <製造例 A 1 - 3>

温度計、攪拌装置、還流装置、窒素導入管及び滴下装置を備えたステンレス製反応容器に水 8 0 0 0 k g を仕込み、攪拌下で反応容器を窒素置換した。窒素雰囲気下で 7 5 °C に昇温した後、メトキシポリエチレングリコールメタアクリレート (M P E G - M A) (エチレンオキシドの平均付加モル数 1 8) 4 0 0 0 k g (2 4 モル%)、メタクリル酸 (M A A) 1 2 0 0 k g (7 6 モル%)、水 1 4 7 0 k g、及び 3 -メルカプトプロピオン酸 5 6 k g を混合したモノマー水溶液と、過硫酸ナトリウム 7 0 k g 及び水 2 0 3 0 k g の攪拌混合液を、各々 2 時間かけて 7 5 °C に保持した反応容器に連続滴下した。温度を 7 5 °C に保持した状態で 1 時間重合反応を行った後、反応容器の後段に位置する追加装置にて、6 5 °C まで冷却し、水酸化ナトリウムで p H 6 に中和すると同時に加水することで、濃度 3 0 % の共重合体 (重量平均分子量 M_w 1 7 0 0 0、 M_w/M_n 1. 6) の水溶液 (A 1 - 3) を得た。

[0135] <製造例 A 1 - 4>

温度計、攪拌装置、還流装置、窒素導入管及び滴下装置を備えたステンレス製反応容器に水 9 5 0 0 k g を仕込み、攪拌下で反応容器を窒素置換した。窒素雰囲気下で 7 5 °C に昇温した後、メトキシポリエチレングリコールメタアクリレート (M P E G - M A) (エチレンオキシドの平均付加モル数 1 5 0) 2 8 0 0 k g (9 モル%)、メタクリル酸 (M A A) 3 5 0 k g (9 1 モル%)、水 1 4 7 0 k g、及び 3 -メルカプトプロピオン酸 5 6 k g を混合したモノマー水溶液と、過硫酸ナトリウム 7 0 k g 及び水 2 0 3 0 k g の攪拌混合液を、各々 2 時間かけて 7 5 °C に保持した反応容器に連続滴下した。温度を 7 5 °C に保持した状態で 1 時間重合反応を行った後、反応容器の後段に位置する追加装置にて、6 5 °C まで冷却し、水酸化ナトリウムで p H 6 に中和すると同時に加水することで、濃度 2 0 % の共重合体 (重量平均分子量 M_w 2 6 0 0 0、 M_w/M_n 1. 9) の水溶液 (A 1 - 4) を得た。

[0136] <製造例 A 2 - 1>

温度計、攪拌装置、還流装置、窒素導入管及び滴下装置を備えたステンレス製反応容器に水 4 4 4 0 k g、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノアリルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数 3 7、プロピレンオキシドの平均付加モル数 3、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム付加）（PEG-AL）2 8 2 0 k g（5 モル%）を仕込み、攪拌下で反応容器を窒素置換した。窒素雰囲気下で 8 0℃に昇温した後、メタクリル酸（MA）1 0 5 0 k g（4 1 モル%）、アクリル酸（AA）1 5 0 k g（7 モル%）、メトキシポリエチレングリコールメタアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 1 5 0）（MPEG-MA）1 8 9 0 k g（1 モル%）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート（HPA）1 8 0 0 k g（4 6 モル%）、3-メルカプトプロピオン酸 2 4 0 k g、水 4 9 5 0 k g を混合したモノマー水溶液と、過硫酸アンモニウム 9 0 k g 及び水 1 4 1 0 k g の攪拌混合液とを、各々 2 時間かけて 8 0℃に保持した反応容器に連続滴下した。温度を 1 0 0℃に保持した状態で 1 時間重合反応を行った後、反応容器の後段に位置する追加装置にて、8 0℃まで冷却し、水酸化ナトリウムで pH 4 に中和すると同時に加水することで、濃度 4 0 %の共重合体（重量平均分子量 M_w 1 1 1 0 0、 M_w/M_n 1. 5）の水溶液（A 2 - 1）を得た。

[0137] 製造例（A 1 - 1）～（A 1 - 4）及び（A 2 - 1）で用いた単量体の種類及び配合量と、重合反応時の濃度及び反応終了時の水溶液の濃度と、反応終了時の水溶液の pH 値を下記の表 1 に記す。

[0138] [表1]

製造例	重量部							重合反応時	水溶液	
	3MBO	PEG-AL	MPEG-MA	AA	MAA	MA	HPA	濃度	濃度	pH
A1-1	5,000	—	—	800	—	—	—	33%	30%	6
A1-2	5,000	—	—	400	—	100	—	32%	30%	6
A1-3	—	—	4,000	—	1,200	—	—	31%	30%	6
A1-4	—	—	2,800	—	350	—	—	20%	20%	6
A2-1	—	2,820	1,890	150	1,050	—	1,800	42%	40%	4

[0139] なお、表 1 中の単量体の詳細を以下に記す。

3 M B O : 3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オールのエチレンオキサイド
付加物

P E G - A L : ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ
アリルエーテル

M P E G - M A : メトキシポリエチレングリコールメタアクリレート

A A : アクリル酸

M A A : メタクリル酸

M A : マレイン酸

H P A : 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート

[0140] (B) 成分 (粉末状セルロース) として使用した材料を以下に記す。

(B-1) : 晒し木材パルプシート (広葉樹由来パルプ L B K P、日本製
紙社製、平均重合度 4 0 0 0) を原料として、塩酸で酸加水分解処理し、中
和処理した材料を、トルネードミル (日機装株式会社製) を用いて機械的に
粉碎を行って得た、平均粒子径が $35.1 \mu\text{m}$ 、見掛け比重が $0.30 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、
平均重合度が 6 8 0、アルカリ溶出率が 9.8%、安息角が 58.1°
の粉末状セルロース。

(B-2) : 晒し木材パルプシート (広葉樹由来パルプ L B K P、日本
製紙社製、平均重合度 4 0 0 0) を原料として、塩酸で酸加水分解処理し、
中和処理した材料を、トルネードミル (日機装株式会社製) を用いて機械的
に粉碎を行って得た、平均粒子径が $25.8 \mu\text{m}$ 、見掛け比重が $0.53 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、
平均重合度が 4 2 0、アルカリ溶出率が 11.3%、安息角が 46.8°
の粉末状セルロース。

(B-3) : 晒し木材パルプシート (広葉樹由来パルプ L D P T、日本
製紙社製、平均重合度 1 5 5 0) を原料として、トルネードミル (日機装株
式会社製) を用いて機械的に粉碎を行って得た、平均粒子径が $39.3 \mu\text{m}$ 、
見掛け比重が $0.31 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、平均重合度が 1 3 8 0、アルカリ溶出率
が 1.9%、安息角が 59.4° の粉末状セルロース。

(B-4) : 晒し木材パルプシート (針葉樹由来パルプNDSP、日本製紙社製、平均重合度1600) を原料として、トルネードミル (日機装株式会社製) を用いて機械的に粉碎を行って得た、平均粒子径 $72.3 \mu\text{m}$ 、平均重合度1480、見掛け比重は 0.25 g/cm^3 、アルカリ溶出率が1.7%、安息角が 58.2° の粉末状セルロース。

(B-5) : 晒し木材パルプシート (針葉樹由来パルプNDSP、日本製紙社製、平均重合度1600)。

[0141] CNF (セルロースナノファイバー) : 漂白済み針葉樹未叩解パルプ (日本製紙社製) 5 g (絶乾) を、TEMPO (Sigma Aldrich社製) 78 mg (0.5 mmol) と臭化ナトリウム754 mg (7.4 mmol) とを溶解した水溶液500 mlに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に2 M次亜塩素酸ナトリウム水溶液16 mlを添加した後、0.5 N塩酸水溶液でpHを10.3に調整し、酸化反応を開始した (酸化処理)。なお、反応に伴い系中のpHは低下するので、0.5 N水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加することにより、pHを10に調整した。2時間反応した後、ガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することでカルボキシル基量 1.60 mmol/g の酸化セルロースを得た。

[0142] 次いで、酸化セルロースの5% (w/v) スラリーに過酸化水素を酸化セルロースに対して1% (w/v) 添加し、1 M水酸化ナトリウムでpHを12に調整した。このスラリーを80℃、2時間処理した後、ガラスフィルターで濾過し、十分に水洗した (低粘度化処理 : アルカリによる加水分解)。

[0143] 低粘度化処理した2% (w/v) 酸化セルローススラリーを、超高圧ホモジナイザー (20℃、140 MPa) で5回処理して、透明なゲル状のアニオン変性セルロースナノファイバー分散液 (1% (w/v) であるセルロースナノファイバー分散液 (B型粘度 (60 rpm , 20℃) : $356 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)) を得た。なお、得られたアニオン変性セルロースナノファイバーの平均繊維径は6 nm、アスペクト比は100以上であった。

[0144] <モルタル試験>

環境温度（20℃）において、表2のように配合したセメント、水、シリカパウダー及び表3及び4に示すセメント組成物用添加剤を投入して、モルタルミキサによる機械練りにより低速60秒間、高速90秒練混ぜて（（A）成分は水に混合して投入した）、実施例及び比較例のモルタル（セメント組成物）を得た。このモルタルを用いて、下記のモルタルフロー値の測定、J14ロート流下時間の測定、セルロースの均一な分散性、収縮ひずみの試験を行った。試験結果を表5及び6に示す。

[0145] [表2]

W/C	W	C	S	CP
300%	540g	180g	1191g	45g

[0146] なお、表2中の記号の詳細を以下に記す。

C：以下のセメント3種を等量混合

普通ポルトランドセメント（宇部三菱セメント株式会社製、比重3.16）

普通ポルトランドセメント（太平洋セメント株式会社製、比重3.16）

普通ポルトランドセメント（株式会社トクヤマ製、比重3.16）

W：水道水

S：シリカパウダー#250（株式会社丸東製、比重2.63）

CP：粉末状セルロース

[0147]

[表3]

	A成分				B成分	S成分	G成分
	A1	A2	質量比	添加量 (%)	種類	添加量 (%)	添加量 (%)
実施例 1	A1-1	—	—	0.90	B-1	—	—
実施例 2	A1-1	—	—	0.90	B-2	—	—
実施例 3	A1-1	—	—	0.60	B-3	—	—
実施例 4	A1-1	—	—	0.60	B-4	—	—
実施例 5	A1-2	—	—	0.60	B-4	—	—
実施例 6	A1-3	—	—	0.60	B-4	—	—
実施例 7	A1-4	—	—	0.60	B-4	—	—
実施例 8	—	A2-1	—	0.60	B-4	—	—
実施例 9	A1-2/A1-4	—	75/25	0.60	B-1	—	—
実施例 10	A1-2/A1-4	—	25/75	0.60	B-1	—	—
実施例 11	A1-2/A1-4	—	50/50	0.60	B-1	0.05	—
実施例 12	A1-2/A1-4	—	50/50	0.60	B-1	—	0.05
実施例 13	A1-2/A1-4	—	50/50	0.60	B-1	0.05	0.05
比較例 1	A1-1	—	—	0.90	B-5	—	—
比較例 2	A1-1	0.90	C N F		—	—	—

[0148] [表4]

	A成分		B成分			S成分	G成分
		添加量 (%)	B1	B2	B1/B2 重量比	添加量 (%)	添加量 (%)
実施例14	A1-1	0.60	B-1	B-3	25/75	—	—
実施例15	A1-1	0.60	B-1	B-4	25/75	—	—
実施例16	A1-1	0.60	B-2	B-3	25/75	—	—
実施例17	A1-1	0.60	B-2	B-4	25/75	—	—
実施例18	A1-1	0.60	B-1	B-3	1/99	—	—
実施例19	A1-1	0.60	B-1	B-3	40/60	—	—
実施例20	A1-2	0.60	B-1	B-3	25/75	—	—
実施例21	A1-3	0.60	B-1	B-3	25/75	—	—
実施例22	A1-4	0.60	B-1	B-3	25/75	—	—
実施例23	A2-1	0.60	B-1	B-3	25/75	—	—
実施例24	A1-1	0.60	B-1	B-3	25/75	0.05	—
実施例25	A1-1	0.60	B-1	B-3	25/75	—	0.05
実施例26	A1-1	0.60	B-1	B-3	25/75	0.05	0.05
比較例3	A1-1	0.60	B-5		—	—	—

[0149] なお、表3及び4中、A成分、S成分及びG成分の添加量は、セメント重量に対する固形分添加率である。S成分とG成分の詳細を以下に記す。

S成分：リグニンスルホン酸系セメント分散剤（日本製紙株式会社製、商品名：サンフローRH）

G成分：グルコン酸ナトリウム系セメント分散剤（扶桑化学工業株式会社製、商品名：C-PARN）

[0150] <モルタルフロー値の測定>

底面の直径20cm、上面の直径10cm、高さ30cmの中空円筒のミニスランプコーンに上記のモルタルを詰め、ミニスランプコーンを垂直に持ち上げた際のテーブルに広がったモルタルの2方向の直径の平均値をモルタルフロー値とした。

[0151] <粘性の評価基準：J14ロート流下時間の測定>

上端70mm、下端14mm、高さ392mmの円筒状のJ14ロートに、モルタルをすり切りまで充填し、モルタルがJ14ロートを流れ落ちるまでの時間を測定した。J14ロート流下時間は、短い方が、モルタルの粘性が低いと評価される。

[0152] <セルロースの均一な分散性：目視による繊維の分散性評価>

A：モルタル中にセルロースの凝集塊がなく、滑らかである。

B：モルタル中にセルロースの凝集塊が一部認められる。

C：モルタル中にセルロースの凝集塊がある。

本評価結果と、きめ細やかな、かつ、均一な質感のセメント組成物と、が対応する。

[0153] <収縮ひずみ>

モルタルを、埋込型ゲージ（東京測器研究所製）を中心に配した10×10×40cm型枠（鋼製）に打設（型枠面内壁としてスチレンボードとポリテトラフルオロエチレンシートを設置）し、養生30日後の自己収縮ひずみを評価した。なお、評価は養生後に、型枠面内壁とモルタルの接触面に、スポイトで水を滴下し、滴下30秒後の収縮ひずみの有無を目視で評価した。

A：水がモルタル上に大部分留まり、収縮ひずみで生じる間隙が殆どない。

B：水がモルタル上に留まり、収縮ひずみで生じる間隙が少ない。

C：水がモルタル上から若干減少し、収縮ひずみで生じる間隙がある。

D：水がモルタル上から減少し、収縮ひずみで生じる間隙が目立つ。

[0154] [表5]

	モルタル フロー (mm)	J14ロート 流下時間 (s)	セルロースの均一な 分散性の評価	収縮ひずみの 評価
実施例 1	320	30	A	B
実施例 2	313	28	A	B
実施例 3	325	40	A	B
実施例 4	313	39	A	B
実施例 5	308	38	A	B
実施例 6	322	39	A	B
実施例 7	312	40	A	B
実施例 8	319	41	A	B
実施例 9	312	35	A	B
実施例 10	311	36	A	B
実施例 11	321	34	A	B
実施例 12	315	39	A	B
実施例 13	316	34	A	B
比較例 1	200	測定不可	C	C
比較例 2	320	80	A	C

[0155]

[表6]

	モルタル フロー (mm)	J14ロート 流下時間 (s)	セルロースの均一な 分散性の評価	収縮ひずみの 評価
実施例14	320	30	A	A
実施例15	313	28	A	A
実施例16	325	31	A	A
実施例17	313	28	A	A
実施例18	308	38	A	A
実施例19	322	39	A	A
実施例20	312	28	A	A
実施例21	319	28	A	A
実施例22	311	29	A	A
実施例23	321	31	A	A
実施例24	311	30	A	A
実施例25	320	29	A	A
実施例26	310	28	A	A
比較例3	200	測定不可	C	C

[0156] 表5の結果からわかるように、粉末状ではない、繊維状のセルロースを用いた場合（比較例2参照）、モルタルフロー値は大きく、モルタルの流動性は良好であったけれども、J14ロート流下時間は長くなるとともに、収縮ひずみが生じた。繊維状のセルロースの場合、繊維末端部分から溶出し易いと考えられるため、補強効果が得られず、収縮ひずみが劣ったと予想される。また、他の成分との絡み合いが大きく、増粘したと予想される。一方、粉末状セルロースを用いた場合（実施例1～13参照）、モルタルフロー値が高く、J14ロート流下時間が短いセメント組成物を調製することができた。また、セルロースが均一に分散しており、収縮ひずみの評価も良好であった。これは、粉末状であるため、溶出し易い末端部位が少なく、補強効果に優れ、収縮ひずみが優れたものと予想される。また、他の成分との絡み合いが少なく、増粘を抑制し、J14ロート流下時間が短くなったと予想される。

なお、粉末状に調製していない原料パルプシートを用いた場合（比較例1

参照)、モルタルフロー値は小さく、J 1 4 ロート流下時間の測定は出来ず、分散性も悪く、収縮ひずみも生じるものであった。これは、原料パルプシートそのものが均一に分散しないためと予想される。

[0157] 平均重合度が小さい粉末状セルロースを用いた場合(実施例 1、2 参照)、J 1 4 ロート流下時間が短く、粘性が低いものであった。これは、平均重合度が小さいセルロースの場合、粉末状セルロースを添加することによる増粘を抑制できるためと予想される。一方、平均重合度が大きい粉末状セルロースを用いた場合であっても(実施例 3～8 参照)、(A)成分の種類が異なっても、結果に大きな相違はなく、本願発明の所望の作用効果が得られることがわかる。

(A)成分を2種併用した場合(実施例 9、10 参照)、結果に大きな相違はなく、本願発明の所望の作用効果が得られることがわかる。また、分散剤(S成分)や遅延剤(G成分)を用いた場合であっても(実施例 11～13 参照)、結果に大きな相違はなく、本願発明の所望の作用効果が得られることがわかる。

[0158] 表6の結果からわかるように、粉末状セルロースであるB 1成分とB 2成分を併用した場合(実施例 14～26 参照)、モルタルフロー値が高く、J 1 4 ロート流下時間が短いセメント組成物を調製することができた。また、セルロースが均一に分散しており、収縮ひずみの評価も優れていた。これは、粉末状であるため、溶出し易い末端部位が少ないため、補強効果に優れ収縮ひずみが優れたと予想される。また、他の成分との共絡み合いが少なく、増粘を抑制し、J 1 4 ロート流下時間が短くなったと予想される。

なお、粉末状に調製していない原料パルプシートを用いた場合(比較例 3 参照)、モルタルフロー値は小さく、J 1 4 ロート流下時間の測定は出来ず、分散性も悪く、収縮ひずみも生じるものであった。これは、原料パルプシートそのものが均一に分散しないためと予想される。

[0159] また、B 1成分とB 2成分の種類を変更した場合であっても(実施例 14～17 参照)、J 1 4 ロート流下時間が短く、粘性が低いものであり、収縮

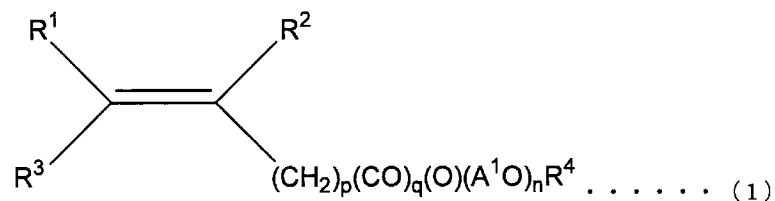
ひずみがほとんどなく、補強効果に優れるものであった。平均重合度が小さいセルロースと平均重合度が大きい粉末状セルロースを併用すれば、種類に関係なく本願発明の作用効果を奏することがわかる。B 1 成分と B 2 成分の重量比を変更した場合（実施例 1 8、1 9 参照）、J 1 4 ロート流下時間がわずかに長くなった。また、（A）成分の種類を変更した場合であっても（実施例 2 0～2 3 参照）、結果に大きな相違はなく、本願発明の所望の作用効果が得られることがわかる。

また、分散剤（S 成分）や遅延剤（G 成分）を用いた場合であっても（実施例 2 4～2 5 参照）、結果に大きな相違はなく、本願発明の所望の作用効果が得られることがわかる。

請求の範囲

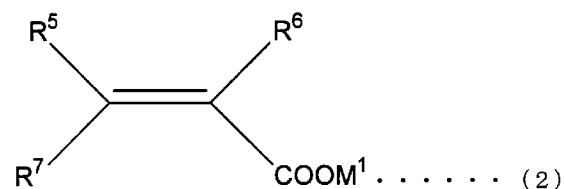
- [請求項1] 粉末状セルロースを含有するセメント組成物用添加剤。
- [請求項2] 前記粉末状セルロースの平均重合度が、300～3000である請求項1に記載のセメント組成物用添加剤。
- [請求項3] 前記粉末状セルロースのアルカリ溶出率が、0.1～12.0%である請求項1又は2に記載のセメント組成物用添加剤。
- [請求項4] 下記一般式(1)で表される単量体に由来する構成単位(I)、下記一般式(2)で表される単量体に由来する構成単位(II)、及び下記一般式(3)で表される単量体に由来する構成単位(III)からなる群から選択される少なくとも2種の構成単位を有する共重合体と、
前記粉末状セルロースと、を含有する請求項1～3のいずれか1項に記載のセメント組成物用添加剤。

[化1]



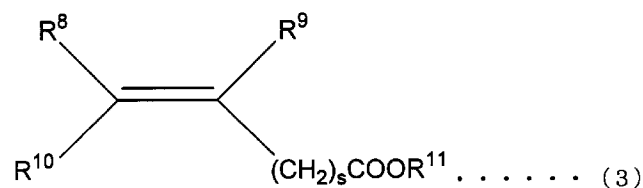
(前記一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。 p は、0～2の整数を表し、 q は、0又は1を表す。 A^1O は、同一若しくは異なっているもよい、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表す。 n は、1～300の整数を表す。 R^4 は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。)

[化2]



(前記一般式(2)中、 $R^5 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、 $-CH_3$ 又は $-(CH_2)_rCOOM^2$ を表す。但し、 $-(CH_2)_rCOOM^2$ は、互いに $-COOM^1$ 又は他の $-(CH_2)_rCOOM^2$ と無水物を形成していてもよく、無水物を形成する場合は M^1 、 M^2 は存在しない。 M^1 及び M^2 は、同一若しくは異なってもよい、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基を表す。 r は0～2の整数を表す。)

[化3]



(前記一般式(3)中、 $R^8 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。 R^{11} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1～4の炭化水素基を表す。 s は、0～2の整数を表す。)

[請求項5] 前記共重合体が、前記構成単位(I)及び前記構成単位(II)を有する共重合体(A1)、並びに前記構成単位(I)、前記構成単位(II)及び前記構成単位(III)を有する共重合体(A2)の少なくともいずれかである請求項4に記載のセメント組成物用添加剤。

[請求項6] 前記共重合体の添加率が、添加するセメントの全重量に対して、0.01～5.0重量%であり、前記粉末状セルロースの添加率が、添加するセメントの全重量に対して、1～50重量%である請求項4又は5に記載のセメント組成物用添加剤。

[請求項7] 前記粉末状セルロースが、300～900未満の平均重合度を有し、アルカリ溶出率が5.0～12.0%である粉末状セルロース(B1)を含む請求項1～6のいずれか1項に記載のセメント組成物用添加剤。

- [請求項8] 前記粉末状セルロースが、900～3000の平均重合度を有し、アルカリ溶出率が0.1～5.0%未満である粉末状セルロース（B2）を含む請求項1～6のいずれか1項に記載のセメント組成物用添加剤。
- [請求項9] 前記粉末状セルロースが、300～900未満の平均重合度を有し、アルカリ溶出率が5.0～12.0%である粉末状セルロース（B1）及び900～3000の平均重合度を有し、アルカリ溶出率が0.1～5.0%未満である粉末状セルロース（B2）を含む請求項1～6のいずれか1項に記載のセメント組成物用添加剤。
- [請求項10] スルホン酸系分散剤及び／又は遅延剤をさらに含有する請求項1～9のいずれか1項に記載のセメント組成物用添加剤。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載のセメント組成物用添加剤を含有するセメント組成物。
- [請求項12] 請求項11に記載のセメント組成物を用いた住宅用外壁材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/032935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B16/02(2006.01)i, C04B24/06(2006.01)i, C04B24/18(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, E04C2/04(2006.01)i, E04C5/07(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)

C04B16/02, C04B24/06, C04B24/18, C04B28/02, E04C2/04, E04C5/07

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 Y	JP 6-127992 A (Kao Corp.), 10 May 1994 (10.05.1994), claims; paragraphs [0002], [0008]; examples (Family: none)	1-3, 7-12 1-12
X Y	JP 52-13521 A (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 01 February 1977 (01.02.1977), claims; page 2, upper right column to lower left column; examples (Family: none)	1-3, 7-12 1-12
X Y	JP 3-208871 A (Kubota Corp.), 12 September 1991 (12.09.1991), claims; page 1, right column; page 2, upper right column; examples (Family: none)	1-3, 7-12 1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 October 2017 (12.10.17)

Date of mailing of the international search report
24 October 2017 (24.10.17)

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

International application No.

PCT/JP2017/032935

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-227170 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims; paragraphs [0002], [0007]; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2011-195842 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims; paragraphs [0001], [0002]; examples & US 2005/0182162 A1 claims; paragraphs [0002], [0004]; examples & WO 2005/066095 A1 & EP 1702898 A1 & KR 10-2006-0087611 A & CN 1890193 A	1-12
Y	JP 2016-145127 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 12 August 2016 (12.08.2016), claims; paragraphs [0009], [0089] (Family: none)	1-12
Y	JP 2016-138013 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 04 August 2016 (04.08.2016), claims; paragraphs [0002], [0105]; examples (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B16/02(2006.01)i, C04B24/06(2006.01)i, C04B24/18(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, E04C2/04(2006.01)i, E04C5/07(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 (IPC))

Int.Cl. C04B16/02, C04B24/06, C04B24/18, C04B28/02, E04C2/04, E04C5/07

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 Y	JP 6-127992 A (花王株式会社) 1994.05.10, 特許請求の範囲、[0002]、[0008]、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 7-12 1-12
X Y	JP 52-13521 A (山陽国策パルプ株式会社) 1977.02.01, 特許請求の範囲、第2頁右上欄-左下欄、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 7-12 1-12
X Y	JP 3-208871 A (株式会社クボタ) 1991.09.12, 特許請求の範囲、第1頁右欄、第2頁右上欄、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 7-12 1-12

☑ 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

12.10.2017

国際調査報告の発送日

24.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

手島 理

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

5083

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-227170 A (三洋化成工業株式会社) 2013. 11. 07, 特許請求の範囲、[0002]、[0007]、実施例 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2011-195842 A (株式会社日本触媒) 2011. 10. 06, 特許請求の範囲、[0001]、[0002]、実施例 & US 2005/0182162 A1, 特許請求の範囲、[0002]、[0004]、実施例 & WO 2005/066095 A1 & EP 1702898 A1 & KR 10-2006-0087611 A & CN 1890193 A	1-12
Y	JP 2016-145127 A (日本製紙株式会社) 2016. 08. 12, 特許請求の範囲、[0009]、[0089] (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2016-138013 A (日本製紙株式会社) 2016. 08. 04, 特許請求の範囲、[0002]、[0105]、実施例 (ファミリーなし)	1-12