

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4407779号
(P4407779)

(45) 発行日 平成22年2月3日 (2010.2.3)

(24) 登録日 平成21年11月20日 (2009.11.20)

(51) Int.Cl.	F I	
C O 4 B 24/20 (2006.01)	C O 4 B 24/20	
C O 4 B 24/38 (2006.01)	C O 4 B 24/38	C
C O 4 B 28/02 (2006.01)	C O 4 B 28/02	
B 2 8 B 3/20 (2006.01)	B 2 8 B 3/20	K
C O 8 K 5/42 (2006.01)	C O 8 K 5/42	
請求項の数 4 (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2000-85519 (P2000-85519)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成12年3月27日 (2000.3.27)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2001-270751 (P2001-270751A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成13年10月2日 (2001.10.2)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成18年2月20日 (2006.2.20)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100103595
			弁理士 西川 裕子
		(72) 発明者	樺 剛明
			新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
			信越化学工業株式会社 合成技術研究所
			内
		(72) 発明者	田畑 正樹
			新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
			信越化学工業株式会社 合成技術研究所
			内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 押出成形用の水硬性組成物用バインダー及び水硬性組成物並びに押出成形品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性セルロースエーテルに長鎖アルキル基の炭素数が6～18の長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその中和塩を併用してなることを特徴とする押出成形用の水硬性組成物用バインダー。

【請求項 2】

水溶性セルロースエーテルが、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、又はヒドロキシアルキルアルキルセルロースであることを特徴とする請求項1記載の水硬性組成物用バインダー。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載のバインダーを含むことを特徴とする押出成形用の水硬性組成物。

【請求項 4】

水硬性物質に水溶性セルロースエーテル及び長鎖アルキル基の炭素数が6～18の長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその中和塩を混合し、水を加えて更に混合した後、押出成形し、その後オートクレーブ養生を行うことを特徴とする押出成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、押出成形用の水硬性組成物用バインダー及び水硬性組成物並びに押出成形品

の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、押出成形用の水硬性組成物において、使用される成形助剤（バインダー）として、メチルセルロースなどのアルキルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースや、ヒドロキシエチルエチルセルロースなどのヒドロキシアルキルアルキルセルロースなどが専ら用いられてきた。

【 0 0 0 3 】

その理由は、優れた可塑性と保水性能にあり、これらセルロースエーテルを使用することにより、アスベストを含有しない押出成形においても、容易に押出成形を行なうことが可能であった。

【 0 0 0 4 】

しかし、これらセルロースエーテルは、天然物であるパルプを精製したものを原料とし、化学処理を行なうためコストが高くなるという問題があった。これを回避するため、セルロースエーテルの一部を比較的安価なポパールや澱粉、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコールなどといった化学合成品である増粘剤や、高吸水性樹脂と置き換えて使用することが試みられてきた。例えば、特許第 2 8 8 4 1 1 8 号公報には、水溶性セルロースエーテルとアクリル系共重合ポリマーを併用して、無石綿系セメント押出成形用混和剤とする方法が記載されており、特許第 2 8 1 2 8 3 7 号公報には、水溶性セルロースエーテルとポパールを併用してなる増粘剤を使用する方法が記載されている。

【 0 0 0 5 】

しかし、これらの増粘剤は、増粘性、保水性がセルロースエーテルに比較して非常に劣るため、使用量が多くなったり、押出成形物の水分分布が不均一になったりして強度低下を招いたり、オートクレーブ養生後の膨れの原因となるなど、押出成形品としての品質が低下する場合があった。

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記事情を改善したもので、セメント系又は石膏系の水硬性組成物の押出成形助剤（バインダー）として用いた場合、押出成形性や保水性を確保したまま、水溶性セルロースエーテルの使用量を低減することができる水硬性組成物用バインダー及びこれを配合した水硬性組成物並びに押出成形品の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記従来技術の問題を解決するために鋭意検討した結果、水溶性セルロースエーテルに長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその中和塩を併用することにより、水溶性セルロースエーテルを少なくできると同時に押出成形性、保水性に優れることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【 0 0 0 8 】

従って、本発明は、

（ 1 ）水溶性セルロースエーテルに長鎖アルキル基の炭素数が 6 ～ 1 8 の長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその中和塩を併用してなることを特徴とする押出成形用の水硬性組成物用バインダー、

（ 2 ）水溶性セルロースエーテルが、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、又はヒドロキシアルキルアルキルセルロースであることを特徴とする上記水硬性組成物用バインダー、

（ 3 ）上記バインダーを含むことを特徴とする押出成形用の水硬性組成物、

（ 4 ）水硬性物質に水溶性セルロースエーテル及び長鎖アルキル基の炭素数が 6 ～ 1 8 の長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその中和塩を混合し、水を加えて更に混合した後、押出成形し、その後オートクレーブ養生を行うことを特徴とする押出成形品の製造方法を提供する。

10

20

30

40

50

【0009】

以下、本発明を詳しく説明すると、本発明の水硬性組成物用バインダーに用いる水溶性セルロースエーテルは、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロースが好ましく、具体的には、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロースなどが使用される。この水溶性セルロースエーテルの粘度は、1重量%，20℃水溶液粘度で100～50000mPa・s程度のもので使用されるが、コストを考慮した場合、比較的高粘度のものを使用することが好ましく、1重量%，20℃水溶液粘度で5000mPa・s以上のものが好適である。

【0010】

一方、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその中和塩は、水溶性セルロースエーテルとコンプレックスを生成し、著しい増粘作用があり、相乗効果により、押出成形性や保水性能を高めるものである。この効果により、水溶性セルロースエーテルの添加量を低減しても、必要な押出性能を確保することができる。また、これらは、界面活性効果を有しているため、特に有機質繊維とセメントなどの粉体との馴染み性を改善するため、混練時の分散性が高まり、この結果、水溶性セルロースエーテルの添加量が低減できるものと考えられる。

長鎖アルキル基は、直鎖型でも分岐型でも良いが、アルキル基の炭素数は、一般には6～18の範囲のもものが好適である。具体的には、ドデシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、ヘプチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸、又は、これらのナトリウム塩、トリエタノールアミンで中和された塩などがある。

より好ましい炭素数の範囲は、8～16であり、更に好ましくは10～14である。アルキル基の炭素数が19以上のものは、工業生産上コスト高となってしまう、セルロースエーテルを低減してもコストを削減する効果が発揮されないおそれがある。また、炭素数が5以下のものは、水溶性セルロースエーテルとコンプレックスを形成する効果が弱く、水溶性セルロースエーテルを低減した場合、押出成形性が悪くなるおそれがある。

【0011】

水溶性セルロースエーテルと長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその中和塩の配合割合は、95/5～30/70（重量比）の範囲で使用され、好ましくは水溶性セルロースエーテル/長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩=50/50～90/10（重量比）の範囲であり、より好ましくは65/35～85/15（重量比）の範囲である。

長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその中和塩の添加量の範囲が多すぎる場合は、水溶性セルロースエーテルの添加量が少なすぎるため、本来水溶性セルロースエーテルが保有している保水性が著しく低下し、押出成形機内で圧力がかかった場合、水が分離し押出成形が困難となるおそれがある。また、少なすぎる場合は、水溶性セルロースエーテルに対しての増粘効果が弱いことと、セルロースエーテルの添加量が僅かしか低減できないため、本発明の目的が達成されないおそれがある。

【0012】

水溶性セルロースエーテルと長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその中和塩を押出成形用の水硬性組成物に添加する場合の添加量は、通常、後述する水硬性物質（セメント、石膏）、骨材、補強繊維等の上記水溶性セルロースエーテル、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその中和塩及び水を除く水硬性繊維物の骨材合計量100重量部に対して0.1～5重量部の範囲で用いられるが、コスト等を考慮した場合、0.2～2重量部の範囲が好ましい。これらは、特に押出成形の助剤として使用されるため、押出成形に必要な保水性や可塑性が備わる程度に使用すればよいものである。添加量が少なすぎると、必要な保水性が得られなかったり、可塑性が不足して押出成形が困難となるおそれがある。逆に多すぎる場合は、コスト高になったり、その粘着力の増加のために押出成形圧力が不必要に高くなったりするといったことが起こるおそれがある。

【 0 0 1 3 】

ここで、本発明のバインダーが配合される水硬性組成物に使用されるセメントとしては、普通ポルトランドセメント、高炉セメント、早強セメント、フライアッシュセメント、アルミナセメントなどが使用される。石膏系の場合は、二水石膏、半水石膏などが主に用いられる。セメントや石膏系の水硬性物質の使用量は、必要強度となるように使用すればよい。

【 0 0 1 4 】

本発明においては、必要に応じて骨材を添加することができる。具体的には、珪石粉等が主に使用される。また、軽量化を図る場合は、発泡パーライト、高吸水性樹脂、スチレンビーズ、無機質中空微小球、有機質中空微小球等も使用される。使用量は、上記水硬性物質と骨材との合計量 1 0 0 重量部中、通常の骨材の場合であれば 0 ~ 9 0 重量部、特に 1 0 ~ 9 0 重量部の範囲で使用され、軽量骨材については 0 ~ 6 0 重量部、特に 1 0 ~ 5 0 重量部の範囲で使用される。

10

【 0 0 1 5 】

また、必要に応じて、セメントや石膏に対する凝結遅延剤、凝結促進剤、高性能減水剤、高性能 A E 減水剤等も用いられる。凝結遅延剤や凝結促進剤は、押出成形後に養生に入るまでの状態を勘案して使用量を決めればよいが、通常は水硬性物質と骨材との合計量 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部の範囲で使用される。高性能減水剤や A E 減水剤などは、系の流動性を確保できる程度の使用量でよく、通常、水硬性物質と骨材との合計量 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 5 ~ 6 重量部の範囲で使用される。

20

【 0 0 1 6 】

なお、押出成形の場合、補強繊維を添加することが好ましく、従来より使用されてきたクリソタイル系鉱物繊維をはじめ、ワラストナイト、セピオライト、雲母なども使用され、その他パルプ繊維やビニロン繊維、ポリプロピレン繊維、アラミド繊維などが用いられる。この場合の使用量は、所望される曲げ強さや衝撃強さによって異なるが、一般には水硬性物質（セメント、石膏）と骨材との合計量 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 3 0 重量部の範囲で使用される。特に、使用量がこの範囲より少ない場合は、十分な補強効果が得られなかったり、多すぎる場合は、繊維の分散が十分に行われなくなるため、かえって強度低下を招いたりする場合がある。また、水硬性組成物には水が加えられるが、水の量は水硬性組成物の種類等に応じて選定され、常用量とすることができる。

30

【 0 0 1 7 】

また、従来、水溶性セルロースエーテルに併用されていた、ポパール、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミドなどの合成水溶性高分子、グアーガムなどの天然水溶性高分子、ウエランガムなどの微生物発酵多糖類なども添加することは差し支えない。

【 0 0 1 8 】

【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【 0 0 1 9 】

〔実施例，比較例〕

40

セメント系押出用組成物として以下の材料を使用し、表 1 , 2 の配合の組成物を得た。

(1) セメント：普通ポルトランドセメント

(2) 珪石粉：珪石粉篩品

(3) パルプ：平均繊維長 0 . 8 m m

(4) 水溶性セルロースエーテル：

メトローズ S H V - P (ヒドロキシプロピルメチルセルロース)

(2 0 , 1 重量 % 水溶液粘度：1 3 8 0 0 m P a ・ s ,

信越化学工業製)

(5) 長鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム：

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (側鎖の炭素数 1 2) (以下、D B S と略す。)

50

オクチルベンゼンスルホン酸（側鎖の炭素数 8）（以下、OBSと略す。）

（6）水：水道水

【0020】

水以外の材料をヘンシェル型ミキサーにて3分間混合し、所定量の水を加えた後、更に2分間混合した。その後、10Lのニーダールダーにて5分間混練し、押出成形を行った。この場合、ダイス形状6×75mmを使用し、平板を作製後、表面状態を観察した。表面状態の測定は目視で行い、押出成形品が亀裂なく表面がなめらかに成形されているか否かを観察した。

【0021】

また、ダイス形状20×40mmを用い、上記混練物の押出成形を行い、65℃で10時間一次養生し、その後170℃で8時間オートクレープ養生を行った後、曲げ強さ、圧縮強さを測定した。測定法はJIS R 5201に準じた。結果を表1、2に示す。

【0022】

【表1】

材料（重量部）	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
セメント	70	70	70	70
珪石粉	30	30	30	30
パルプ	4	4	4	4
SHV-P	1.4	1.4	1.2	1.2
DBS	0.3	—	0.6	—
OBS	—	0.3	—	0.6
水	32	32	32	32
結果				
表面状態	極めて良好	極めて良好	良好	良好
曲げ強さ (N/mm ²)	13.8	12.9	12.6	13.1
圧縮強さ (N/mm ²)	28.8	28.1	29.2	27.9

【0023】

【表2】

10

20

30

40

材料（重量部）	比較例 1
セメント	70
珪石粉	30
パルプ	4
SHV-P	1.4
水	32
結果	
表面状態	不良
曲げ強さ (N/mm ²)	11.4
圧縮強さ (N/mm ²)	23.7

10

20

【0024】

本結果より、水溶性セルロースエーテルに長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩を使用した場合、水溶性セルロースエーテルを単独で使用した場合よりも他の物性を損なうことなく、表面状態の優れた押出成形物が得られることがわかる。

【0025】

【発明の効果】

水溶性セルロースエーテルに長鎖アルキルベンゼンスルホン酸又はその塩を併用することにより、水溶性セルロースエーテルを単独で使用した場合よりも少ない水溶性セルロースエーテルの添加量で良好な可塑性を得ることができる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L 1/26 (2006.01)		C 0 8 L 1/26
C 0 8 L 1/28 (2006.01)		C 0 8 L 1/28
C 0 4 B 103/44 (2006.01)		C 0 4 B 103:44

(72)発明者 山川 勉
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

審査官 永田 史泰

(56)参考文献 特開平 4 - 1 3 9 0 8 0 (J P , A)
特開平 8 - 2 6 8 0 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C04B7/00-32/02
C04B40/00-40/06
C04B103/00-111/94
B28B3/20